

13.1

## Влияние морфологических и структурных параметров тетраподов ZnO на их активность в реакции фотокаталитической деградации ципрофлоксацина

© А.Э. Муслимов<sup>1</sup>, А.Д. Царенко<sup>2</sup>, А.С. Лавриков<sup>1</sup>, А.А. Ульянкина<sup>2</sup>, В.М. Каневский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия  
E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 17 мая 2023 г.

Принято к публикации 30 мая 2023 г.

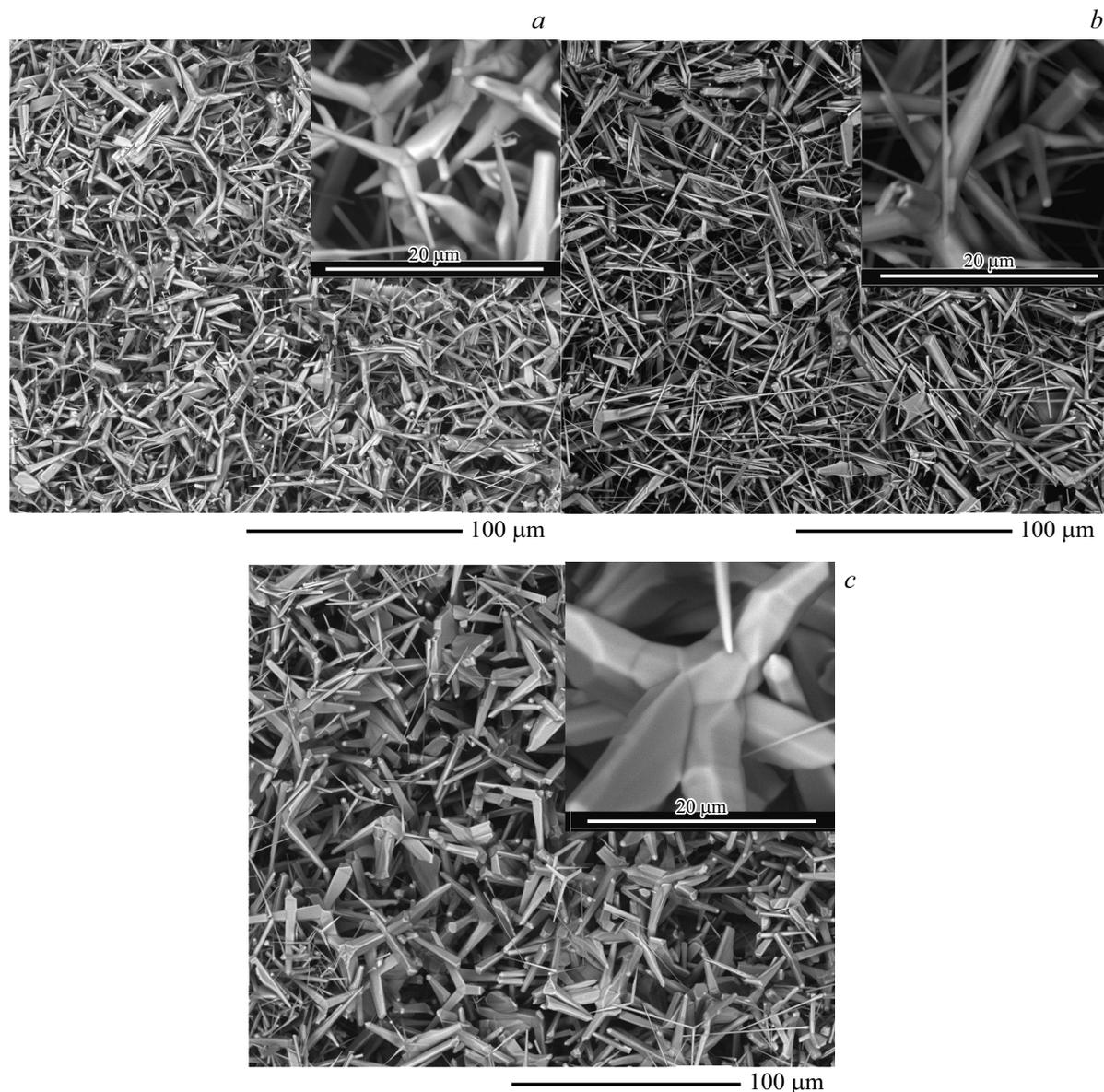
Изучено влияние морфологических и структурных параметров микроразмерных тетраподов ZnO на их активность в реакции фотокаталитической деградации ципрофлоксацина под действием УФ-света. Наибольшую активность (константа скорости  $25.5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) продемонстрировали нелегированные тетраподы ZnO, полученные в присутствии Au в исходной шихте, обладавшие наименьшими геометрическими параметрами. Фотокаталитическая активность тетраподов объясняется высокодефектной структурой их приповерхностных слоев. Фотоактивные микроразмерные тетраподы ZnO, синтезируемые карботермальным методом, могут найти применение в процессах минерализации токсичных органических соединений.

**Ключевые слова:** фотокаталитическая активность, антибиотик, тетраподы, оксид цинка, микроскопия, морфология, структура.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.16.55960.19577

Побочным фактором развития фармацевтической промышленности является усиливающееся загрязнение водной среды лекарственными препаратами. Среди них особое место занимают антибиотики [1], например ципрофлоксацин (ЦФ). ЦФ, относящийся к группе фторхинолонов, является антибиотиком широкого спектра действия и используется для нужд медицины и ветеринарии. В настоящее время фторхинолоны активно исследуются в качестве вспомогательных средств при лечении пациентов с пневмонией, ассоциированной с SARS-CoV-2 [2]. Однако до 90% ципрофлоксацина выводится из организма в неизменном виде и попадает в сточные воды и почву. В связи с этим одной из самых больших проблем в мире является возникновение антибиотикорезистентности. Были предложены различные методы удаления антибиотиков из воды с целью достижения их безопасной концентрации, в том числе мембранная очистка, а также передовые окислительные технологии, такие как озонирование, обработка ультрафиолетом (УФ), фотокатализ (ФК) и др. [3]. Фотокаталитические процессы, обеспечивающие минерализацию токсичных органических соединений с образованием воды и углекислого газа в присутствии фотокатализатора, весьма перспективны благодаря их экологичности и возможности использования солнечного света в качестве доступного неисчерпаемого источника энергии [4]. Диоксид титана (TiO<sub>2</sub>) остается наиболее изученным и востребованным фотокатализатором [4]. В последние годы ведутся активные исследования в области разработки альтернативных фотокатализаторов, в том числе материалов на основе оксида цинка (ZnO) [5–7].

Известно, что ФК-активность полупроводниковых материалов определяется синергией ряда факторов, таких как морфология, кристалличность и площадь поверхности частиц [8], а также наличие центров, препятствующих рекомбинации фотогенерированных носителей заряда. В связи с этим использование частиц в форме тетраподов/мультиподов позволяет значительно уменьшить их агломерацию в процессе фотокатализа по сравнению со случаем сферических частиц [9]. Тетраподы ZnO, обладающие увеличенной площадью поверхности, представляют собой самоорганизованные псевдотрехмерные наноструктуры, характеризующиеся четырьмя монокристаллическими стержнями, исходящими из вершин тетраэдра. Такие материалы легко синтезируются в неравновесных условиях [10–12]. Несмотря на наличие совершенной монокристаллической основы, поверхность тетраподов в зависимости от метода синтеза может иметь дефектную структуру. В работе [10] приведены результаты люминесцентного анализа порошка тетраподов ZnO, полученных методом карботермального синтеза. В спектре наблюдается интенсивная полоса зеленой люминесценции, которая в ZnO связана с поверхностными дефектами [13]. Таким образом, формируется иерархическая структура тетраподов ZnO с монокристаллическим ядром и дефектным поверхностным слоем, который может служить эффективным каналом стока фотогенерированных носителей заряда, снижающим их рекомбинацию. Однако получение тетраподов ZnO с желаемыми размерами и морфологией по-прежнему остается сложной задачей [14]. В работе [10] был предложен способ модифицирования формы и размеров тетраподов



**Рис. 1.** Микроскопические изображения ансамблей тетраподов ZnO типов I (a), II (b), III (c). На вставках — соответствующие микроскопические изображения в увеличенном масштабе.

оксида цинка с использованием добавок в исходной шихте. При этом с использованием различных методов исследования было показано, что присутствие примеси в исходной шихте при карботермальном методе синтеза не приводит к ее внедрению (или замещению) в матрицу ZnO-тетраподов. Это позволяет считать концентрацию примеси пренебрежимо малой и оказывающей много меньшее влияние на свойства тетраподов, чем их морфологические и структурные особенности.

В настоящей работе изучено влияние морфологических и структурных параметров тетраподов ZnO на их активность в реакции ФК-деградации ципрофлоксацина под действием УФ-света.

Получение тетраподов ZnO из чистой шихты в присутствии различных примесей выполнено методом пи-

ролитического карботермального синтеза в [10]. Были получены образцы тетраподов ZnO с содержанием (атомным) примеси в исходной шихте типов I (0.4% Au), II (4% Cu), III (10% Cu). Микроскопические исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на дифрактометре X'TRA ThermoFisher с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения (1.5405 Å). Исследование спектров излучения осуществлялось возбуждением катодolumинесценции (КЛ) при ускоряющем напряжении 50 kV. Для исследования фотокаталитической активности синтезированных материалов порошок ZnO (25 mg) помещали в водный раствор ЦФ (50 ml) с концентрацией 5 mg/l, перемешивали в темноте в течение 30 min, а затем облучали суспензию светом при

постоянном перемешивании. В качестве источника света использовалась УФ-лампа (Hamamatsu Photonics LC8) с максимумом интенсивности при 365 nm. Концентрация ЦФ определялась спектрофотометрически (спектрофотометр Shimadzu UV-1800).

На рис. 1 представлены изображения, полученные с использованием сканирующей электронной микроскопии, подтверждающие образование частиц в форме тетраподов для синтезированных образцов ZnO. В случае присутствия примеси Au (тип I) формируются тетраподы ZnO минимальных размеров (рис. 1, *a*):  $l$  (длина ножек) до 20  $\mu\text{m}$ ,  $d$  (диаметр ножек у основания) до 3  $\mu\text{m}$ . Низкая диффузионная активность „тяжелых“ атомов Au тормозит разрастание тетраподов ZnO. В присутствии Cu (тип II) (рис. 1, *b*) наблюдается порошок неоднородного морфологического состава: на фоне крупных тетраподов ZnO наблюдаются стержни и полые структуры. Размеры:  $l$  до 40  $\mu\text{m}$ ,  $d$  до 6  $\mu\text{m}$ . Наиболее крупные тетраподы ZnO (рис. 1, *c*) формируются при повышенном содержании Cu (тип III). Размеры:  $l$  до 20  $\mu\text{m}$ ,  $d$  до 10  $\mu\text{m}$ . Кроме того, наблюдаются мультиподы, образуемые в результате срастания тетраподов (вставка на рис. 1, *c*). Из-за высокой морфологической неоднородности ансамблей тетраподов ZnO в работе представлена только приблизительная оценка параметров структур, однако можно отметить: при карботермальном синтезе формируются тетраподы микронных размеров; при переходе от типа I к типу III наблюдается укрупнение тетраподов. Дифракционные отражения на спектрах рентгеновской дифракции образцов тетраподов типов I–III относятся к фазе гексагонального вюрцита ZnO (JCPDS N 79-0205). Наиболее интенсивные отражения при 31.8, 34.5 и 36.4° соответствуют отражениям от плоскостей (100), (002) и (101) ZnO. Отличительной особенностью структуры вюрцита является отсутствие центра симметрии, что определяет наличие пьезоэлектрической поляризации вдоль базисной оси [001]. Плоскости (100) и (101) являются неполярной и полуполярной, соответственно. Для синтезированных тетраподов ZnO было рассчитано отношение интенсивностей  $I_{101}/I_{002}$  отражений от полуполярной (101) и полярной (002) плоскостей по данным РФА: 2.45, 2.68, 3.18 для образцов типа I, II, III соответственно. Из полученных данных следует, что в образцах типа I доля полярной составляющей наибольшая, в образцах типа III наименьшая. Спектры КЛ образцов тетраподов трех типов были идентичны. Типичный спектр КЛ образцов тетраподов ZnO приведен на рис. 2. В спектре КЛ наблюдаются две полосы: интенсивная широкая полоса 450–700 nm дефектной люминесценции и слабоинтенсивная полоса краевой люминесценции. На идентичных партиях тетраподов ZnO ранее [10] в спектрах люминесценции при возбуждении рентгеновским излучением также наблюдалась наиболее интенсивная полоса дефектной люминесценции. Известно [15], что люминесценция в области 450–700 nm связана с энергетическими уровнями дефектов  $Zn_i$ ,  $V_{Zn}$ ,  $O_i$ ,  $V_O$  в запрещенной зоне. Одинаковые форма и интенсив-

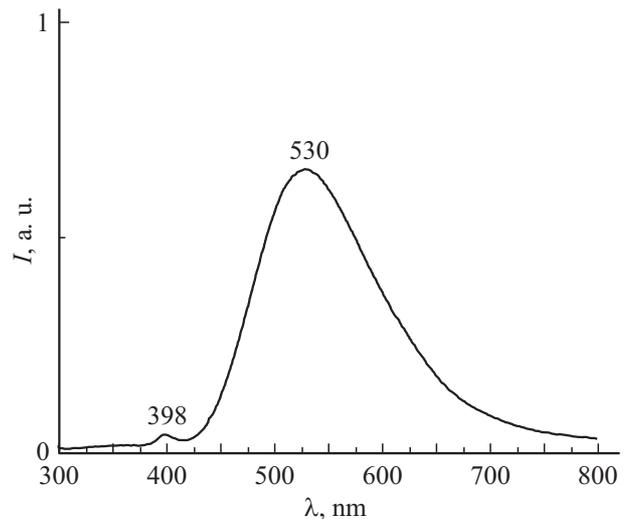
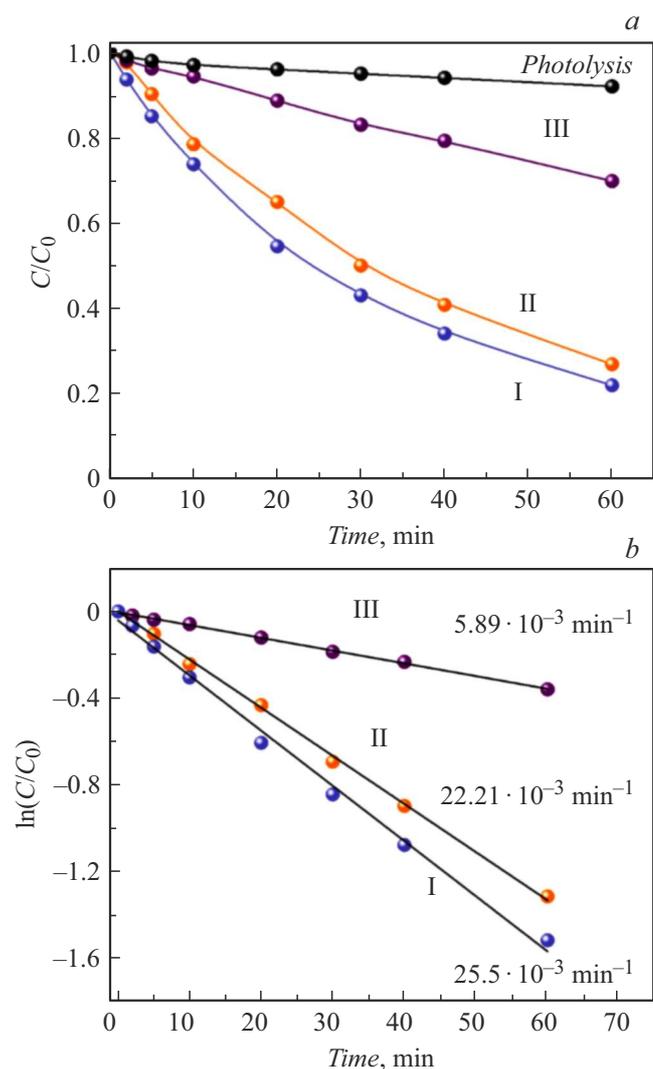


Рис. 2. Типичный спектр КЛ образцов тетраподов ZnO.

ность дефектной полосы люминесценции для различных образцов тетраподов свидетельствуют об идентичности дефектов и их близкой концентрации.

Влияние морфологических и структурных особенностей синтезированных тетраподов ZnO на их фотокаталитические свойства было исследовано в процессе фотодеградации антибиотика ЦФ в водной среде. На рис. 3, *a* представлены кривые зависимости  $C/C_0$  от времени облучения в присутствии образцов ZnO в качестве фотокатализатора. Для сравнения оценивалась эффективность процесса фотолиза ЦФ. Видно, что при добавлении фотокатализатора глубина фотодеградации ЦФ значительно увеличивалась. Константа скорости фотодеградации ЦФ  $k$  рассчитывалась по углу наклона линеаризованных кинетических кривых  $\ln(C/C_0)-t$  (рис. 3, *b*) с использованием модели Ленгмюра–Хиншельвуда [16]. Наибольшая скорость фотодеградации ЦФ была достигнута для образцов ZnO типа I, полученных в присутствии Au (константа скорости  $k = 25.5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ). ФК-активность тетраподов ZnO увеличивается в ряду III, II, I. Таким образом, ФК-активность в целом коррелирует с уменьшением размеров тетраподов и увеличением активной площади поверхности. Следует заметить, что влияние может оказывать и структурная обусловленность фотоактивности тетраподов ZnO. Расчеты [17] показывают, что энергия электронов для (101) ZnO ниже, чем для (100) ZnO. Этот фактор предполагает повышенную ФК-активность для (101) ZnO. Также известно [18], что наличие пьезоэлектрической поляризации вдоль [001] в ZnO приводит к пространственному разделению электронов и дырок (квантово-размерный эффект Штарка) и должно усиливать ФК-чувствительность. Однако результаты [19] демонстрируют снижение каталитической активности при увеличении полярной составляющей и уменьшении размеров наноразмерных тетраподов ZnO. Авторы [19]



**Рис. 3.** Кривые фотодegradации ЦФ под действием УФ-света (365 nm, 2 mW/cm<sup>2</sup>) (a) и определение константы скорости реакции ( $k$ ,  $\text{min}^{-1}$ ) (b) в присутствии тетраподов ZnO различных типов.  $C$  — концентрация ЦФ в момент времени  $t$  от начала облучения УФ-светом,  $C_0$  — исходная концентрация ЦФ (5 mg/l).

заключают, что химическое состояние поверхности является более критичным, нежели площадь поверхности и структурные особенности. Уменьшение полярной составляющей при переходе от образца типа I к образцу типа III не объясняет уменьшения их ФК-активности в 4 раза. Важным параметром является химическое состояние поверхности синтезируемых образцов, которое критически зависит от условий синтеза. Синтез образцов типов I–III протекает в идентичных условиях и также не объясняет наблюдаемого усиления. При переходе от наноразмерных к микроразмерным тетраподам площадь (вклад приповерхностных слоев) многократно снижается. Тем не менее микроразмерные тетраподы ZnO, синтезированные в представленной работе демонстрируют высокую ФК-активность. Основную роль играет высо-

кая плотность приповерхностных дефектов, присутствие которых подтверждается данными КЛ (рис. 2). Полоса краевой люминесценции тетраподов ZnO (рис. 2) имеет низкую интенсивность, хотя данные электронной микроскопии [20] традиционно демонстрируют высокое кристаллическое совершенство тетраподов. При карботермальном синтезе зародышеобразование и разрастание тетраподов ZnO происходит в условиях высокого пересыщения из-за избыточной концентрации цинка в ростовой зоне. Это позволяет увеличить скорость синтеза, однако при этом снижается диффузионная активность адатомов, повышаются анион-дефицитность и дефектность тетраподов ZnO.

В работе изучено влияние морфологических и структурных параметров тетраподов ZnO на их активность в реакции фотокаталитической дегradации ципрофлоксацина под действием УФ-света. Показано, что при карботермальном синтезе формируются микроразмерные тетраподы ZnO. Наибольшую активность в реакции фотокаталитической дегradации ципрофлоксацина демонстрировали тетраподы ZnO, полученные в присутствии Au (константа скорости  $25.5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), обладавшие наименьшими геометрическими параметрами. ФК-активность объясняется дефектной структурой и увеличенной площадью активной поверхности тетраподов ZnO, синтезируемых карботермальным методом.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в части синтеза образцов тетраподов и ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова (шифр „FENN-2021-0008“) в части исследования фотокаталитических свойств.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Z. Maghsodian, A.M. Sanati, T. Mashifana, M. Sillanpää, S. Feng, T. Nhat, B. Ramavandi, *Antibiotics*, **11** (11), 1461 (2022). DOI: 10.3390/antibiotics11111461
- [2] I. Karampela, M. Dalamaga, *Arch. Med. Res.*, **51** (7), 741 (2020). DOI: 10.1016/j.arcmed.2020.06.004
- [3] J. Fu, Y. Zhao, O. Yao, O. Addo-Bankas, B. Ji, Y. Yuan, T. Wei, A. Esteve-Núñez, *Sci. Total. Environ.*, **838** (pt 3), 156427 (2022). DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.156427
- [4] O. Baaloudj, I. Assadi, N. Nasrallah, A. El Jery, L. Khezami, A.A. Assadi, *J. Water Process Eng.*, **42**, 102089 (2021). DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102089
- [5] D. Štrbac, C.A. Aggelopoulos, G. Štrbac, M. Dimitropoulos, M. Novaković, T. Ivetić, S.N. Yannopoulos, *Process Safety Environ. Protect.*, **113**, 174 (2018). DOI: 10.1016/j.psep.2017.10.007

- [6] M.I. Chebanenko, S.M. Tikhanova, V.N. Nevedomskiy, V.I. Popkov, *Inorganics*, **10** (12), 249 (2022). DOI: 10.3390/inorganics10120249
- [7] A.N. Matveyeva, S.O. Omarov, A.V. Nashchekin, V.I. Popkov, D.Y. Murzin, *Dalton Trans.*, **51** (32), 12213 (2022). DOI: 10.1039/D2DT02088B
- [8] W. Cen, T. Xiong, C. Tang, S. Yuan, F. Dong, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53** (39), 15002 (2014). DOI: 10.1021/ie502670n
- [9] Y.K. Mishra, G. Modi, V. Cretu, V. Postica, O. Lupan, T. Reimer, R. Adelung, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (26), 14303 (2015). DOI: 10.1021/acsami.5b02816
- [10] И.Д. Веневцев, А.Э. Муслимов, Л.А. Задорожная, А.С. Лавриков, П.А. Родный, В.М. Каневский, *Оптика и спектроскопия*, **128** (11), 1652 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.11.50168.120-20 [I.D. Venetsev, A.E. Muslimov, L.A. Zadorozhnaya, A.S. Lavrikov, P.A. Rodnyi, V.M. Kanevsky, *Opt. Spectrosc.*, **128** (11), 1784 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20110272].
- [11] K. Nishio, T. Isshiki, M. Kitano, M. Shiojiri, *Phil. Mag. A*, **76** (4), 889 (1997). DOI: 10.1080/01418619708214216
- [12] S.V. Avilov, A.V. Tuchin, A.N. Shebanov, E.P. Domashevskaya, *Cryst. Rep.*, **64** (2), 212 (2019). DOI: 10.1134/s1063774519020032
- [13] Z.G. Wang, X.T. Zu, S. Zhu, L.M. Wang, *Physica E*, **35** (1), 199 (2006). DOI: 10.1016/j.physe.2006.07.022
- [14] L. Shen, H. Zhang, S. Guo, *Mater. Chem. Phys.*, **114** (2-3), 580 (2009). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.10.004
- [15] B.-J. Lee, S.-I. Jo, G.-H. Jeong, *Nanomaterials*, **9** (7), 942 (2019). DOI: 10.3390/nano9070942
- [16] А.В. Агафонов, А.А. Редозубов, В.В. Козик, А.С. Краев, *ЖХХ*, **60** (8), 1001 (2015). DOI: 10.7868/S0044457X15080024 [A.V. Agafonov, A.A. Redozubov, V.V. Kozik, A.S. Kraev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **60** (8), 906 (2015). DOI: 10.1134/S0036023615080021].
- [17] T. Zhou, M. Hu, J. He, R. Xie, C. An, C. Li, J. Luo, *CrystEngComm*, **21** (36), 5526 (2019). DOI: 10.1039/c9ce01073d
- [18] A.E. Romanov, T.J. Baker, S. Nakamura, J.S. Speck, *J. Appl. Phys.*, **100** (2), 023522 (2006). DOI: 10.1063/1.2218385
- [19] S.-G. Heo, S.-I. Jo, G.-H. Jeong, *Current Appl. Phys.*, **46**, 46 (2023). DOI: 10.1016/j.cap.2022.12.004
- [20] M.C. Newton, P.A. Warburton, *Mater. Today*, **10** (5), 50 (2007). DOI: 10.1016/s1369-7021(07)70079-2