

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии

**Синтез, характеристика и фотокаталитическая активность углеродных
наноструктур**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 411 группы
направления 04.03.01 –Химия

Степухович Марии Сергеевны

Научный руководитель
д.х.н., профессор

дата, подпись

И.Ю. Горячева

Заведующий кафедрой
д.х.н., доцент

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

Саратов 2021

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Актуальной темой на сегодняшний день является вопрос загрязнения сточных вод. Особое внимание уделяется вопросам устранения органических красителей, тяжело поддающихся деструкции. В связи с этой проблемой большой практический интерес представляют процессы фотокаталитического разложения поллюантов с использованием широкого спектра электромагнитного излучения. Классические катализаторы и фотосенсибилизаторы на основе полупроводниковых композитных материалов зачастую требуют модификации, а также являются источниками вторичного загрязнения.

Хорошей альтернативой являются углеродные наноструктуры (УНС). Было обнаружено, что УНС способны выполнять разнообразные роли в фотокатализе. Например, они являются фотосенсибилизаторами в композитных материалах, но также способны самостоятельно проявлять фотокаталитическую активность.

Целью данной работы явилось изучение фотокаталитических/сенсibiliзирующих свойств углеродных наноструктур из различных полисахаридов на примере модельного красителя тартразина, активно используемого в пищевой и текстильной промышленности. Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**: осуществление гидротермального синтеза УНС из различных полисахаридов; изучение оптических характеристик полученных УНС (с помощью методов спектроскопии); изучение цитотоксичности полученных УНС с помощью реагента Alamar Blue; изучение фотокаталитической активности УНС по отношению к модельному красителю тартразину; определение продуктов деструкции красителя по ИК-спектрам.

Краткая характеристика материалов исследования. Для решения поставленных в данной работе задач применяли комплекс физических

методов исследования: флуориметрия, абсорбционная спектрофотометрия, инфракрасная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Объектами исследования стали углеродные наноструктуры, полученные гидротермальным синтезом из различных полисахаридов (декстран сульфат натрия (ДСН), крахмал и пектин, а также модельный краситель тартразин.

Описание структуры работы. Данная работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и обсуждения), выводов, инструктажа по технике безопасности и списка использованных источников. В тексте работы содержатся рисунки, таблицы и графические иллюстрации. Общий объем работы составляет 55 страниц, включая 16 рисунков и 1 таблицу. Всего проанализирован 61 литературный источник.

Научная значимость работы:

- синтезированы и исследованы углеродные наноструктуры из различных полисахаридов (ДСН, крахмал и пектин);
- осуществлена проверка цитотоксичности синтезированных структур, показавшая высокую биосовместимость УНС из различных полисахаридов;
- изучена фотокаталитическая активность УНС на примере разложения модельного красителя тартразина, показано, что присутствие УНС из различных полисахаридов значительно ускоряет процесс фотодегradации красителя;
- подобрана оптимальная концентрация и агрегатное состояние УНС для оптимизации процесса фотодегradации красителя.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** описана актуальность темы исследования, раскрыта научная новизна работы и определены основные цели и задачи.

В **первой главе** сообщается об актуальных проблемах окружающей среды и современных методах очистки сточных вод от различных загрязнителей, особое внимание уделяется устранению органических красителей. Одним из подходов очистки сточных вод от органических поллюантов является метод гомогенного фотокатализа (ФК) с использованием высокой окислительной способности гидроксильных радикалов, образование которых в основном происходит при озонировании или под действием ультрафиолетового (УФ) облучения в присутствии катализаторов и реагентов [1]. Механизм гомогенного фотокатализа крайне сложен, он основан на взаимодействии сложных молекулярных структур и растворителя, чаще всего воды. Зачастую в процессе участвуют несколько молекулярных комплексов, выполняющих разные функции, такие как фотосенсибилизация, разделение и перенос зарядов, катализ.

Наиболее полно требованиям современных производств соответствуют методы гетерогенного фотокатализа. Многие гетерогенные фотокаталитические реакции могут протекать под действием солнечного света, что соответствует принципу более рационального использования энергетических природных ресурсов. Гетерогенный ФК – это современный метод, который применяется для разложения органических поллюантов [2]. Наличие фотокаталитических свойств различных материалов обусловлено особенностями их электронного строения, а именно существованием в них зоны проводимости, а также запрещенной зоны для эффективного разделения генерированной пары носителей заряда. В основном такие вещества являются полупроводниками, чаще всего это оксиды различных металлов [3]. В условиях гетерогенного фотокатализа высокую активность в процессах окисления растворенных органических веществ проявляют фотокатализаторы на основе диоксида титана, оксида висмута, оксидов ванадия и их композитов.

Также на сегодняшний день широко применяются в различных областях процессы фотосенсибилизированного окисления субстрата. Процесс основан на том, что молекула фотосенсибилизатора поглощает квант света и переходит из основного в возбужденное синглетное состояние, после чего в результате внутрисистемной конверсии молекула переходит в более низкое долгоживущее триплетное состояние. Применения фотосенсибилизации включают синтез тонкодисперсных химических веществ, фотоактивированных гербицидов и инсектицидов, фотодинамическую терапию рака, фотостерилизацию продуктов крови и обработку сточных вод [4].

Несмотря на то, что фотокатализаторы на основе полупроводников оксидов металлов нашли широкое применение на реальных производствах, существует ряд нерешенных проблем. Большинство фотокатализаторов содержат металлы, что создает риск вторичного загрязнения водных объектов в результате деградации загрязняющих веществ. В дополнении, некоторые материалы, например сульфиды, не стабильны, что провоцирует фотокоррозию. Поэтому разработка нетоксичных, стабильных и эффективных фотокатализаторов все еще актуальна.

Хорошей альтернативой являются наноматериалы на основе углерода. Благодаря своим уникальным свойствам, способности поглощать в видимом диапазоне солнечного излучения, низкой токсичности проблема доочистки сточных вод до нормативных требований может быть решена. Обнаруженные относительно недавно аллотропные модификации такие как графены, углеродные нанотрубки (УНТ), фуллерены и углеродные наночастицы (УНЧ) еще в большей степени расширили сферу применения аллотропных модификаций углерода благодаря своим уникальным свойствам и положили начало нанотехнологиям. Было обнаружено, что во многих областях применения рассматриваются композитные системы на основе диоксида титана с углеродными нанотрубками (УНТ- TiO_2). Ванг [5] предположил, что УНТ также могут повысить фотокаталитическую эффективность TiO_2 , действуя в

качестве фотосенсибилизатора. Зэнг сообщили, что композит графен/ TiO_2 является фотокатализатором с чрезвычайно высокой эффективностью в процессах деградации красителя метиленового синего под действием УФ и видимого излучения [6], а композитные системы применяются для дезинфекции воды, воздуха и различных поверхностей [7]. Ху сообщил, что УНЧ обладают высокой фотокаталитической активностью и разлагают метиленовый синий под видимым излучением [8], а Янг и его коллеги отметили, что поверхностно-функционализированные серебром и платиной УНЧ могут быть использованы в качестве фотокатализатора для восстановления CO_2 и производства водорода [9].

Таким образом, в результате анализа литературы можно сделать вывод, что существует потребность в создании фотокатализаторов/сенсибилизаторов нового поколения. УНС являются перспективными материалами «зеленой химии», проявляющими высокую биосовместимость и эффективность.

Во **второй главе** приведена информация об используемых реагентах, материалах, оборудовании, методиках синтеза, оценки цитотоксичности и анализа фотокаталитических свойств УНС. Описан гидротермальный синтез УНС из различных полисахаридов (ДСН, крахмал и пектин): растворы с полисахаридами подвергали гидротермальной обработке в течение трех часов при температуре 200°C в муфельной печи. Для этого растворы заливали в стеклянные стаканчики, которые помещались в тефлоновые вкладыши, а затем в автоклавы. Фотокаталитическую деградацию водных растворов модельного красителя тартразина проводили в течение 2х часов под действием искусственного света мощностью 250 Вт в кварцевых кюветах при постоянном перемешивании. Начальные растворы тартразина готовили с различными концентрациями и доводили растворами УНС до конечного объема 3 мл. Оценку концентрации красителя после деградации проводили фотометрическим методом в максимуме поглощения 426 нм, а также по изменению цвета раствора в ходе фотокаталитической реакции.

Третья глава посвящена обсуждению результатов эксперимента. Исследование синтезированных УНС начали с изучения их опто-спектральных свойств, которые были исследованы методами люминесценции и УФ-видимой спектроскопии (рис.1). По спектрам поглощения (рис. 1, пунктирная линия) для всех УНС наблюдаем максимум поглощения в районе 285 нм, смещение пика из положения 275 нм может свидетельствовать об изменении в структуре исходных полимеров в результате синтеза. Из спектров эмиссии, полученных при различных длинах волн возбуждения, можно наблюдать, что максимальная интенсивность испускания всех УНС достигается при длине волны возбуждения 350 нм в максимуме 440 нм. Также были получены снимки ПЭМ, показавшие, что в результате гидротермального синтеза образуются сферические структуры разного размера. Предполагаем, что размер структур примерно составляет 40-70 нм, тем не менее наблюдаются структуры и меньшего размера, порядка нескольких нанометров.

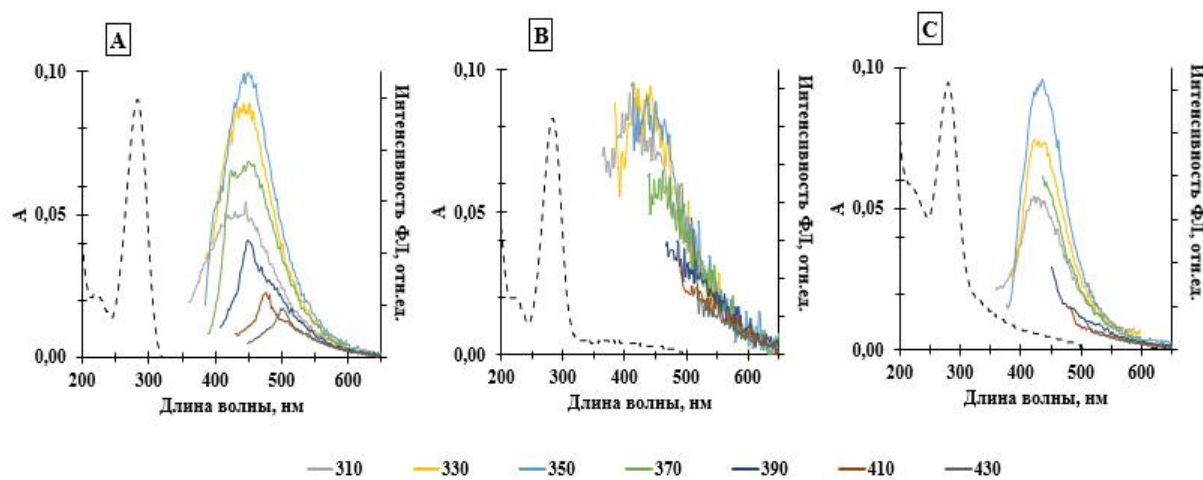


Рисунок 1 – Спектры поглощения (черная пунктирная линия) и ФЛ при разных длинах волн возбуждения водных растворов УНС из ДСН (А), крахмала (В) и пектина (С)

Для оценки цитотоксичности синтезированных УНС осуществили анализ клеточного окислительно-восстановительного статуса с помощью реагента «Alamar Blue». Данный анализ основан на метаболическое восстановление окислительно-восстановительных красителей. На рисунке 2 показаны

результаты жизнеспособности клеточной линии L929, инкубированных с УНС из ДСН, крахмала и пектина в течение 24 часов. Цитотоксичность не наблюдалась в экспериментальных условиях для всех концентраций УНС из различных полисахаридов.

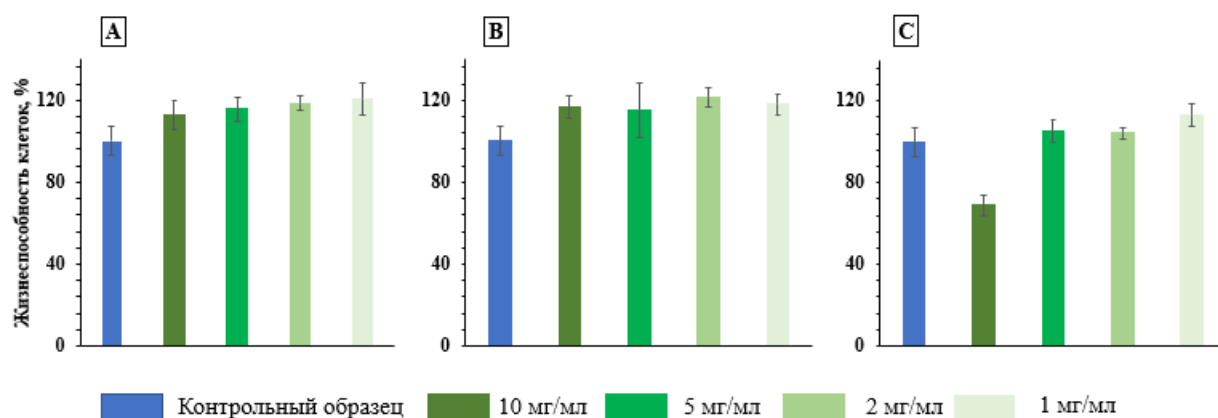


Рисунок 2 - жизнеспособность клеточной линии L929, инкубированной с УНС из ДСН (А), крахмала (В) и пектина (С) различной концентрации

Таки образом, клетки показали жизнеспособность выше 75%, что имеет решающее значение для биологических применений и указывает на то, что исследуемые образцы демонстрируют отличную биосовместимость.

Для изучения фотокаталитической активности УНС в качестве красителя был взят тартразин, нашедший широкое применение в пищевой промышленности (добавка Е102). Прежде всего было изучено влияние излучения непосредственно на сам краситель. Для изучения процесса самостоятельной фотодеструкции красителя во времени, были получены спектры поглощения красителя с разной концентрацией до и после воздействия излучения, а также построены кинетические кривые (рис. 3). Из полученных данных можем сделать вывод, что 0,025 моль/л — это минимальная концентрация красителя, которая способна разлагаться самостоятельно в течение полутора часов. Для осуществления реакции фотодеградациии более концентрированных растворов необходимо использовать УНС.

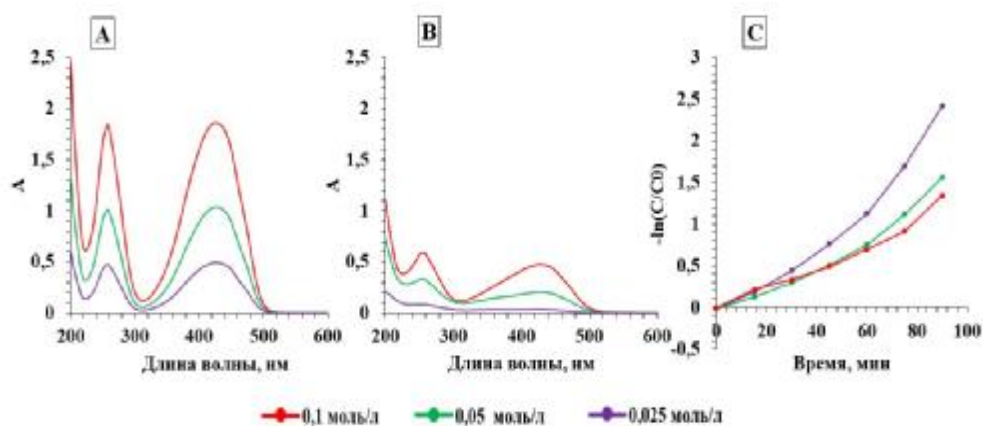


Рисунок 3 – спектры поглощения тартразина до (А) и после воздействия УФ-лампы в течение 1,5 часов (В), кинетические кривые первого порядка (С)

Для установления возможности использования синтезированных УНС из различных полисахаридов в качестве соединений, обладающих фотокаталитической активностью в процессах разложения тартразина, было изучено влияние излучения на оптические свойства УНС (рис. 4).

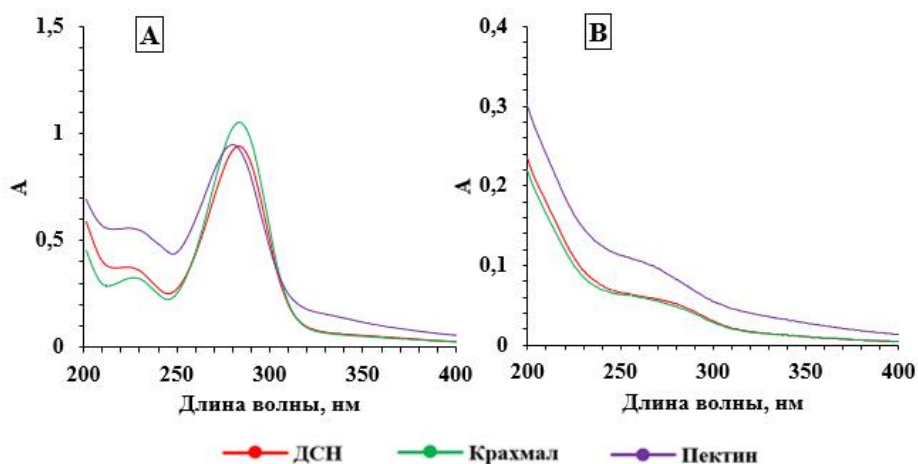


Рисунок 4 – спектры поглощения УНС до (А) и после двух часов (В) под УФ-лампой

Как можно наблюдать из спектров поглощения, разбавленные образцы УНС не слишком устойчивы к УФ-воздействию (рис. 4 (В)), после пребывания под УФ-лампой в течение двух часов характерные пики УНС практически исчезают, что имеет решающее значение для применения на природных

объектах, так как устраняется необходимость в извлечении УНС из зоны реакции и риск вторичного загрязнения.

Для того чтобы оптимизировать процесс фотодегradации красителя тартразина с использованием УНС и добиться высокой степени разложения, учитывали влияние различной концентрации используемых УНС на примере структур из ДСН при постоянной концентрации красителя (0,1 моль/л): брали разбавленный раствор УНС с оптической плотностью равной единице и растворы УНС с концентрациями 2-10 мг/мл (рис. 5).



Рисунок 5 – Изучение влияния концентрации УНС из ДСН на фотокаталитический процесс

Как показано на рисунке 5, в обычных условиях (без фильтра) наиболее быстро обесцветился раствор тартразина в присутствии УНС с концентрацией 2 мг/мл. Было принято решение воспользоваться фильтром, чтобы замедлить процесс деградации. Как мы видим, первым также обесцветился раствор с содержанием УНС 2 мг/мл, следовательно это оптимальная концентрация УНС. Помимо этого, проводили сравнение фотокаталитических свойств УНС в

Рисунок 6 – Исследование фотодеградаци тартразина различной концентрации в водном растворе и в присутствии УНС из ДСН, крахмала и пектина

Помимо этого, графики наглядно показывают, что присутствие УНС значительно увеличивает скорость реакции фотодегградации красителя.

Для того чтобы узнать, как меняется структура красителя в присутствии УНС под действием излучения, были получены ИК-спектры растворов красителя и УНС из ДСН, подвергшихся облучению в течение 30 и 60 минут (рис.7). Осуществляли сравнения полученных спектров со спектрами пропускания чистых веществ: наблюдаем, что в спектрах исследуемых образцов наблюдаются все основные полосы пропускания, связанные с различными колебаниями сульфогрупп ДСН. Что касается характеристичных полос тартразина, связанных с колебаниями азот-содержащих связей, то наблюдается лишь одна малоинтенсивная полоса при 1653 см^{-1} . Из полученных данных можно сделать вывод, что под действием УНС происходит эффективное разложение красителя тартразина.

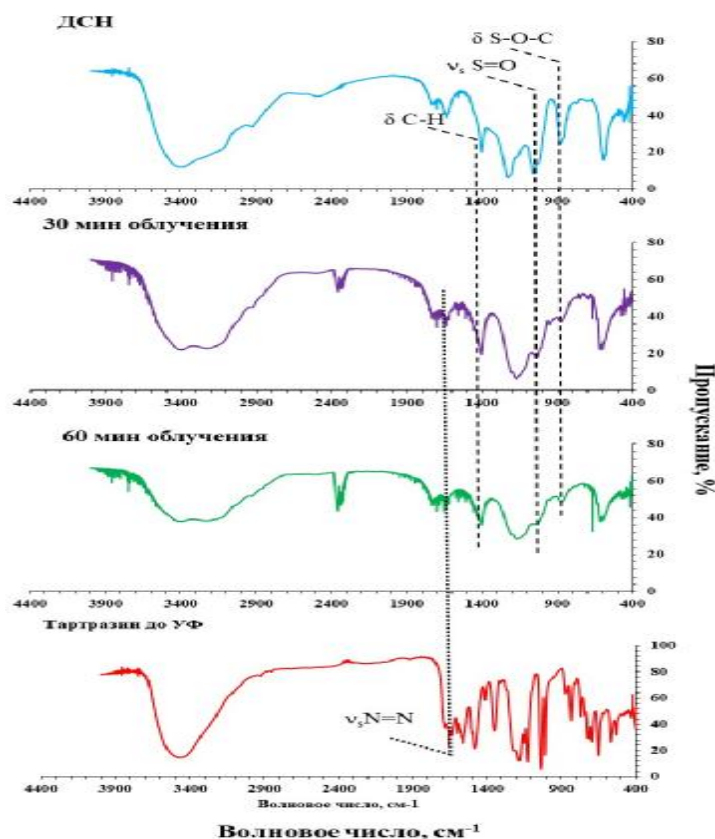


Рисунок 7 – ИК-спектры пропускания тартразина и ДСН до и после облучения

Помимо этого, была предпринята попытка оценить свойства продуктов распада при фоторазложении тартразина в присутствии УНС по показателям всхожести и развития проростков, на примере кресс-салата. Кресс-салат представляет собой однолетнее овощное растение, обладающее повышенной чувствительностью к загрязнению. Этот биоиндикатор отличается быстрым прорастанием семян и почти стопроцентной всхожестью, которая заметно уменьшается в присутствии загрязнителей.

Предметом исследования явилось изучение прорастания и развития семян в экспериментальных условиях при действии продуктов распада фоторазложения красителя тартразина в присутствии УНС. Учет прорастания и развития семян проводили по показателю энергии прорастания и всхожести в соответствии с ГОСТ 12038-84 [61]. Результаты эксперимента представлены в таблице 3.1.

Оценить приемлемость условий среды можно более наглядно по размерным характеристикам организма таким как линейные размеры. Как мы видим, показатели длины надземной части семян в суспензии продуктов распада реакции фоторазложения тартразина в присутствии УНС практически идентичны с показателями контрольного образца. Таким образом, присутствие продуктов распада фоторазложения тартразина в присутствии УНС не изменяет скорости линейного роста проростков кресс-салата.

Заключение

1. Методом «зеленой химии» разработан простой, быстрый и эффективный синтетический метод получения фотолюминесцентных углеродных наноструктур с квантовым выходом около 5%;

2. Осуществленная проверка цитотоксичности синтезированных из различных полисахаридов УНС показала, что УНС демонстрируют отличную биосовместимость, что имеет решающее значение для биологических применений;

3. Изучена фотокаталитическая активность УНС на примере разложения модельного красителя тартразина, показано, что присутствие УНС из различных полисахаридов значительно ускоряет процесс фотодегradации красителя;

4. Подобрана оптимальная концентрация и агрегатное состояние УНС для оптимизации процесса фотодегradации красителя;

5. С помощью метода ИК-спектроскопии и биоиндикатора (кресс-салата) была предпринята попытка оценить свойства продуктов распада реакции фоторазложения тартразина в присутствии УНС, показано, что краситель претерпевает структурные изменения, а присутствие продуктов распада фоторазложения тартразина в присутствии УНС не изменяет скорости линейного роста проростков кресс-салата.

Список литературы

- 1 Баталова В. Н. и др. Фотокаталитическое разрушение органических загрязнителей воды с использованием Fe-содержащих природных и синтетических материалов //Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 31. – №. 7. – С. 73-84.
- 2 Lathasree S. et al. Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2004. – Т. 223. – №. 1-2. – С. 101-105.
- 3 Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников. – Наука, 1983.
- 4 Abrahamse H., Hamblin M. R. New photosensitizers for photodynamic therapy //Biochemical Journal. – 2016. – Т. 473. – №. 4. – С. 347-364.
- 5 Wang W. et al. Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. – Т. 235. – №. 1-2. – С. 194-199.
- 6 Zhang X. Y. et al. Graphene/TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting //Journal of Materials Chemistry. – 2010. – Т. 20. – №. 14. – С. 2801-2806.
- 7 Yu J. C. et al. Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania //Environmental science & technology. – 2005. – Т. 39. – №. 4. – С. 1175-1179.
- 8 Zhou Y. et al. Size-dependent photocatalytic activity of carbon dots with surface-state determined photoluminescence //Applied Catalysis B: Environmental. – 2019. – Т. 248. – С. 157-166.
- 9 Yang P. et al. Pure carbon nanodots for excellent photocatalytic hydrogen generation //RSC Advances. – 2015. – Т. 5. – №. 27. – С. 21332-21335.