

ФОТОСЕНСИБІЛІЗОВАНИЙ РОЗКЛАД ТЕТРАЦИКЛІНУ ГІДРОХЛОРИДУ В ПРИСУТНОСТІ ПЛІВОК КРЕМНЕЗЕМУ, МОДИФІКОВАНИХ НАНОЧАСТИНКАМИ Ag I Au

Г.Р. Яшан, О.П. Ліннік, Г.М. Єременко, Н.П. Смірнова

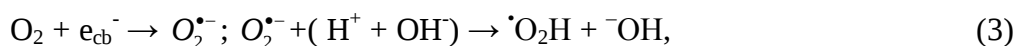
*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ 03164, Україна,
jashan@ukr.net, annaerem@ukr.net*

Золь-гель методом синтезовано плівки кремнезему з інкорпорованими моно- і біметалічними наночастинками Ag, Au і Ag-Au. Плівки досліджувалися за допомогою УФ-видимої спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Визначено розмір частинок і досліджено їх морфологію. Визначено, що найбільш активними в реакції фотосенсибілізованого розкладу антибіотика тетрацикліну гідрохлориду є плівки Au/SiO₂.

Вступ

Інтенсивне використання лікарських препаратів в медицині та ветеринарії призвело до їх накопичення в водних басейнах та ґрунтах. Проблема знешкодження речовин фармацевтичної природи є актуальною в зв'язку з низькою ефективністю відомих методів очистки. Знищення токсинів проводиться хімічними, фізичними і біологічними методами. Хімічний метод включає хлорування і озонування [1]. Фізичні методи, такі як обернений осмос, флокуляція, мембранна фільтрація і адсорбція на активованому вугіллі, не призводять до розкладу токсичних речовин [2 – 4]. Біо-обробка азо-барвників ще мало адаптована для розкладу органічних речовин [5, 6], так як вони стійкі до аеробного розкладу, в той час як анаеробний розклад може призводити до формування канцерогенних ароматичних амінів.

Мінералізація цих речовин залишається основною умовою в процесах фотокалітичного розкладу, тому що продукти, які утворюються при неповній деградації, часто є більш токсичними для навколишнього середовища, ніж вихідна речовина. Напівпровідникові наноккомпозити найчастіше використовуються як фотокаталізатори мінералізації та деградації токсичних речовин завдяки їх високій ефективності [7, 8]. Найбільш популярним серед них є діоксид титану, модифікований наночастинками благородних металів або напівпровідників, які використовують для збільшення часу рекомбінації електрон-діркової пари, що генерується під час опромінення. В роботі [9] автори стверджують навіть про напівпровідникові властивості наночастинок кремнезему, які, аналогічно до TiO₂, під дією УФ-опромінення (при $E \geq 3,2$ eV) генерують позитивно заряджені дірки в валентній зоні (h_{vb}^+) і негативний заряд в зоні провідності (e_{cb}^-). Тоді згідно до їх припущень відбуваються наступні реакції:



Активні радикали, такі як $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\cdot\text{O}_2\text{H}$ радикали є основними окиснювальними агентами в реакціях деструкції органічних речовин. Як відомо, ширина забороненої зони для SiO_2 дорівнює 8,9 еВ [10, 11], тому на нашу думку процеси деструкції органічних речовин (барвників, антибіотиків і ін.) відбуваються в таких системах по іншому механізму за безпосередньої участі наночастинок благородних металів. Можна допустити активовану наночастинок золота окислювальну деструкцію органічних молекул через формування, наприклад, високо реакційноздатного синглетного кисню при зіткненні O_2 зі збудженими компонентами або протікання процесу розкладу по схемі так званого плазмонного фотокаталізу (ПФ) [12]. На думку авторів [12], збільшення амплітуди електричного поля на поверхні наночастинок благородного металу як наслідок дії УФ-опромінення призводить до взаємодії вільних електронів наночастинок з потенційними окисниками.

Виходячи з вищесказаного, мета даної роботи полягала в вивченні фотоіндукованої деструкції антибіотику тетрацикліну гідрохлориду (ТС) в присутності плівок кремнезему, модифікованих наночастинок срібла, золота та біметалічними наночастинок Ag-Au. Плівки з наночастинок металів були одержані шляхом золь-гель синтезу з прекурсорів кремнезему в присутності відповідних іонів та подальшою УФ- і термічною обробкою аналогічно приведеному в [13]. Вміст наночастинок Au, Ag та Au-Ag в SiO_2 становить 5 %.

Фотосенсибілізованого розкладу здійснювали в кварцовому циліндрі об'ємом 40 мл з кварцевим кожухом для водного охолодження. При опромінюванні реакційну суміш інтенсивно перемішували за допомогою магнітної мішалки. В якості джерела випромінювання з довжиною хвилі $\lambda_{\text{макс.}} = 253,7$ нм використовували ртутну лампу високого тиску ПРК-1000. Опромінення розчинів проводили також при продувці аргонном, щоб визначити вплив розчиненого кисню на даний процес.

Спектри поглинання розчинів до і після опромінення реєстрували за допомогою спектрофотометра Lambda UV-Vis (Perkin Elmer) в кварцевій кюветі товщиною 1 см. Для дослідження морфології зразків, розміру і форми частинок використовували електронний мікроскоп «Leo 1530 Scanning Electron Microscope». Рентгено-фотоелектронну спектроскопію (РФЕС) проводили за допомогою рентгено-фотоелектронного спектрометра «Kratos ES300» з MgK α рентгенівським випромінюванням (1253,6 еВ).

Результати і обговорення

1. Визначення морфології та розмірів частинок Ag, Au за допомогою методів УФ-видимої спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ)

Наночастинок благородних металів характеризуються максимумами поглинання у видимій області спектру поглинання. Наночастинок срібла мають максимум в спектрі поглинання при 400 нм, золота – при 535 нм, а максимум поглинання для біметалічних наночастинок (БМНЧ) змінюється в залежності від співвідношення Ag, Au і морфології частинок. В цілому, максимум поглинання для БМНЧ Ag-Au знаходиться в межах 400 – 535 нм в залежності від структури – сплав чи ядро-оболонка [13].

Як видно із рис. 1, спектри поглинання плівок містять типові смуги ППР наночастинок Ag і Au. Як відомо, положення максимуму поглинання залежить від форми, розміру частинок, а також від зовнішнього середовища. В [14] показано, що вплив кремнеземної матриці на ППР наночастинок є незначний. Тому основними факторами, які впливають на оптичні властивості, є морфологія самих наночастинок.

Із знімків СЕМ (рис. 2, 3) було визначено середній розмір частинок. Також видно, що НЧ Ag, Au і Ag-Au мають сферичну форму. Як видно із Гаусівського розподілу за розмірами, частинки срібла в плівці Ag/SiO $_2$ мають розмір від 2 до 5 нм, золота в

Au/SiO₂ 2 – 3 нм і 5 – 9 нм, а біметалічні наночастинки в зразку Au-Ag/SiO₂ мають середній розмір від 3 до 7 нм і 16 – 20 нм відповідно.

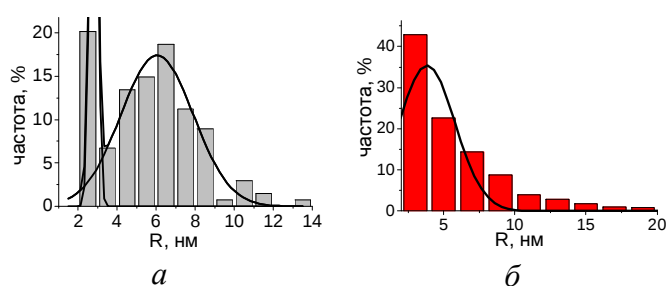
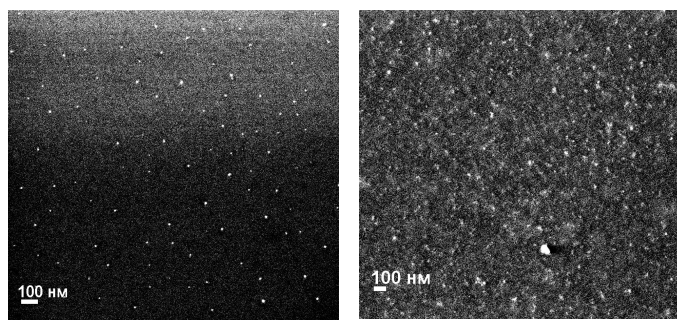
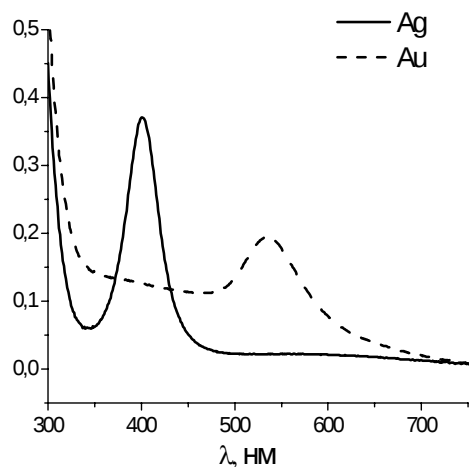


Рис. 1. Спектри поглинання плівок Au/SiO₂, Ag/SiO₂.

Рис. 2. СЕМ знімки плівок Au/SiO₂ (а) і Ag/SiO₂ (б) і відповідні розподіли за розмірами наночастинок Au і Ag.

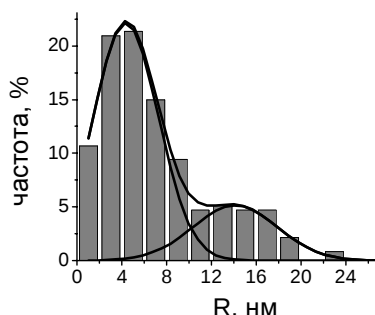
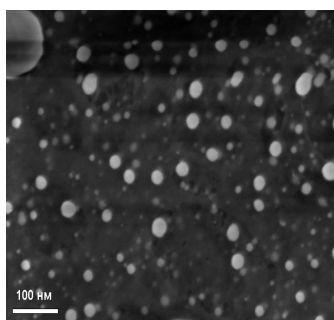


Рис. 3. СЕМ знімок плівки Au-Ag/SiO₂ та розподіл БМНЧ за розмірами.

За положенням смуги ППР можна також визначити розмір і форму частинки. Для частинки з розміром меншим 20 нм за наступною формулою можна розрахувати середній розмір частинок [15]:

$$r = \frac{V_f \lambda_p^2}{2\pi c \Delta\lambda}, \quad (5)$$

де V_f – частота Фермі електронів в масивному металі, λ_p – характеристична довжина хвилі, при якій відбувається поглинання, $\Delta\lambda$ – спектральна ширина лінії (ширина смуги на половині її висоти у максимумі), c – швидкість світла у вакуумі.

За формулою (5) було визначено, що наночастинки золота мають в середньому розмір 6,8 нм, наночастинки срібла 6 нм, а БМНЧ – 6,2 нм, що добре узгоджується з значеннями, які визначені з СЕМ знімків. Незначне розходження в розрахунковому і експериментальному значенні може визначатися такими факторами, як взаємодія між частинками та взаємодія між частинками і зовнішнім середовищем.

2. РФЕС дослідження нанокомпозитів

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС) використовується для аналізу поверхні. Даний метод дослідження дозволяє вивчити поверхневий стан об'єкту,

в нашому випадку наночастинки благородних металів, оскільки рентгенівські промені проникають тільки до 10 нм вглиб зразка. Як відомо, для об'ємного металу характерний пік для Au 4f_{7/2} знаходиться при 84 еВ, а для Ag 3d_{5/2} при 368,3 еВ [16].

Як видно із рис. 4 – 6, у спектрах РФЕС зразків Ag/SiO₂, Au/SiO₂ і Ag-Au/SiO₂ піки для Au 4f_{7/2} і Ag 3d_{5/2} значно зсунуті в область вищих енергій зв'язку. Значення енергій зв'язку синтезованих нами зразків з літературними даними порівняні в табл. 1.

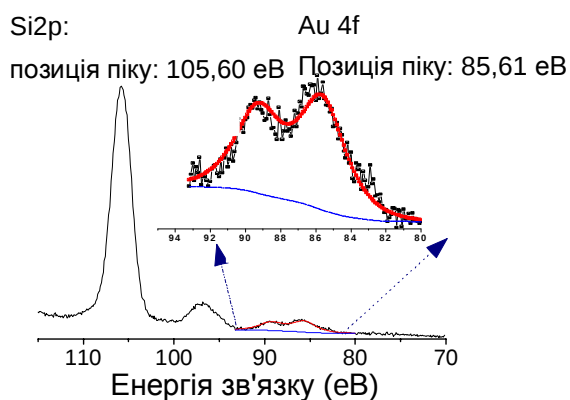


Рис. 4. Спектри РФЕС для плівки Au/SiO₂.

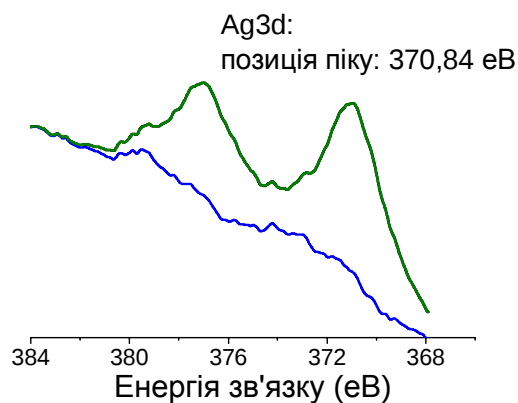


Рис. 5. Спектри РФЕС для плівки Ag/SiO₂.

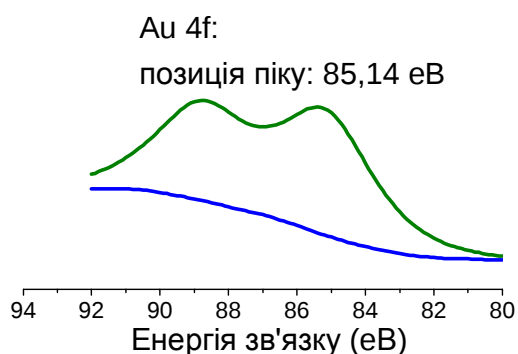
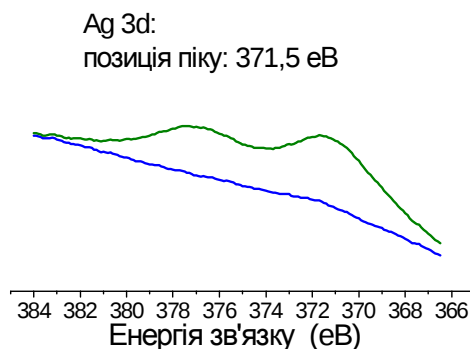


Рис. 6. Спектри РФЕС для плівки Ag-Au/SiO₂.



Таблиця 1. Порівняння значення енергій зв'язку для зразків із значеннями для об'ємних металів.

	Значення енергій зв'язку, еВ	Δ E, еВ
Au 4f _{7/2} (фольга [16])	84,0	–
Ag 3d_{5/2} (фольга [16])	368,3	–
Au 4f _{7/2} (Au/SiO ₂)	85,6	1,6
Ag 3d_{5/2} (Ag/SiO₂)	370,8	2,5
Au 4f _{7/2} (Ag-Au/SiO ₂)	85,1	1,1
Ag 3d_{5/2} (Ag-Au/SiO₂)	371,5	3,2

На положення сигналу в РФЕС впливає три фактори: зарядження поверхні, розмір частинок і хімічний зв'язок між середовищем і наночастинкою. Зарядження поверхні спричинене формуванням іонів і таким чином накопиченням заряду на досліджуваній площі, яка є діелектриком (у випадку SiO₂) і тому не відбувається переносу електронів з її поверхні. Енергія зв'язку (E) збільшується із зменшенням розміру частинок. На енергію зв'язку впливає адсорбція органічних молекул на поверхні наночастинок. В

роботі [16] досліджено, що для наночастинок Ag, розміром меншим, ніж 12 нм, характерна E при 369,7 еВ. При збільшенні розміру частинок до 20 нм відбувається зсув E в область нижчих енергій (369,0 еВ).

В роботі [17] було показано, що у випадку утворення БМНЧ спектри РФЕС значно зсунуті в область більших енергій зв'язку. Крім того, можливе утворення силіцидів золота і срібла (MSi_x) [18, 19], присутність яких в приповерхневому шарі сильно впливає на положення сигналів РФЕС. Зокрема, як показано в [19], зсув сигналів для Au $4f_{7/2}$ і Ag $3d_{5/2}$ становить 1,1 еВ. В цій роботі зроблено припущення, що причиною таких зміщень є хімічна реакція між наночастинами золота чи срібла з матрицею кремнезему.

Таким чином, аналіз літературних даних та одержаних нами результатів показав, що в кремнеземній плівці присутні наноскопічні частинки Ag і Au, які, на нашу думку, хімічно зв'язані з самою матрицею. Внаслідок цих двох факторів спостерігається суттєвий зсув сигналів в спектрах РФЕС. Як видно із табл. 1, між енергіями зв'язку (E) моно- і біметалічних наночастинок є суттєва різниця. Для такої системи спостерігається зсув енергій зв'язку для золота в область нижчих E , а для срібла – в область вищих E . Це вказує на зменшення кількості іонів золота (Au^{3+}) і збільшення кількості іонів срібла (Ag^+), що могло відбутися завдяки реакції 6:



Про проходження такої реакції свідчить також зсув максимума поглинання (рис. 7) в сторону більших довжин хвиль, тобто в сторону смуги ППР золотих наночастинок. Тому можна припустити, що в даному наноккомпозиті утворюється нанорозмірний хлорид срібла і НЧ золота (напр. систему можна зобразити так: Au-Ag/AgCl – SiO_2).

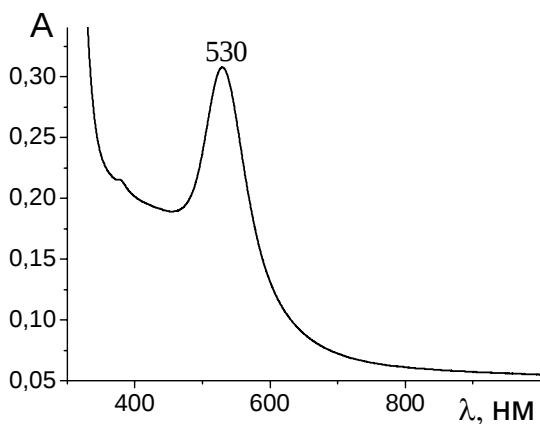


Рис. 7. Спектри поглинання плівки Au-Ag/ SiO_2 .

3. Фотосенсибілізований розклад ТС в присутності плівок Ag/ SiO_2 , Au/ SiO_2 та Ag-Au/ SiO_2

Молекула тетрацикліну має два характерні максимуми в спектрі поглинання (при 276 і 357 нм) і є чутливою до УФ опромінення. Як видно із рис. 8 відбувається зменшення інтенсивності поглинання розчину тетрацикліну при $\lambda = 356$ нм з часом УФ-опромінення в присутності наноккомпозитів M/ SiO_2 , причому спостерігається гіпсохромний зсув обох максимумів поглинання. Це свідчить, по-перше, про розклад антибіотику, а по-друге, про утворення інтермедіатів.

Лінійна залежність між $[\ln(C_0/C)]$ і тривалістю реакції свідчить про те, що процес відбувається за кінетичною схемою першого порядку. Для порівняння каталітичної активності досліджуваних систем нами були визначені константи швидкості розкладу

ТС в присутності плівок різного складу, експериментальні дані систематизовані в табл.2. Для контролю були використані скляні субстрати.

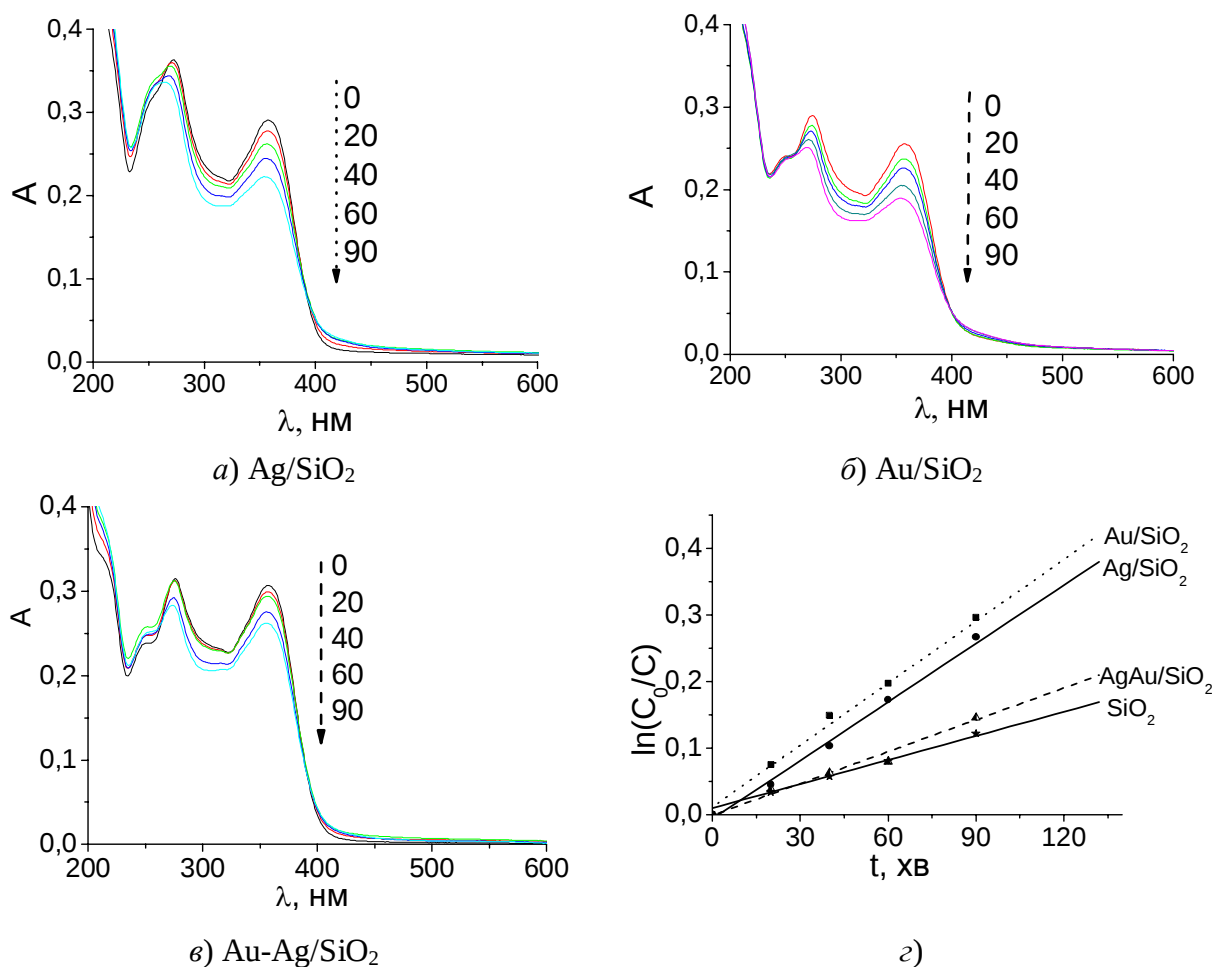


Рис. 8. Еволюція спектрів поглинання тетрацикліну гідрохлориду під дією УФ-опромінення в присутності плівок SiO_2/M (а – в); і з) – кінетика розкладу ТС гідрохлориду в присутності плівок SiO_2 та SiO_2/M /

Таблиця 2. Значення констант швидкості реакції фоторозкладу ТС

Зразок	Константа швидкості, 10^5 c^{-1}
контроль	1,6
контроль, продувка Ar	1,2
SiO_2/Au	5,7
SiO_2/Ag	5,0
$\text{SiO}_2/\text{Au-Ag}$	2,5
SiO_2/Au , продувка Ar	4,2

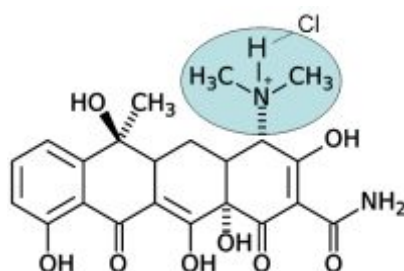
Як видно з табл. 2, найактивнішими для розкладу ТС під дією УФ-опромінення є плівки Au/SiO_2 і Ag-SiO_2 , при використанні яких константа швидкості реакції розкладу ТС становить $5,7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ і $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ відповідно. Тим часом БМНЧ, інкорпоровані в кремнеземну матрицю, проявили себе менш активними для фотосенсибілізованої

деструкції тетрацикліну гідрохлориду, для цієї системи константа швидкості реакції зменшилась вдвічі.

В присутності НЧ металів при УФ-опроміненні відбувається збудження електронів на поверхні наночастинки. Електрони при взаємодії з киснем, розчиненим у воді, утворюють супероксидний радикал кисню (рівн. 3), який спричиняє утворення гідроксорадикалу, що безпосередньо бере участь в розкладі органічних речовин. При продувці аргоном, константа швидкості реакції падає і зменшується відповідно кількість розкладеного антибіотика на 2 % у контрольному випадку і на 6 % у випадку використання композиту SiO_2/Au . Є підстави припустити, що деструкція антибіотику спричинена наявністю незначної кількості кисню в атмосфері Ar .

Виходячи з вищесказаного, можна запропонувати наступний механізм фотосенсибілізованого розкладу тетрацикліну гідрохлориду:

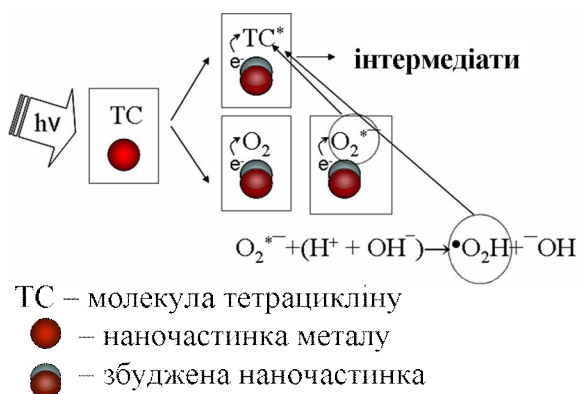
а) адсорбція тетрацикліну гідрохлориду на поверхні негативно заряджених центрів каталізатора (наночастинки металів і силанольні групи) за допомогою четвертинного амонієвого катіону R_4N^+ :



б) під дією УФ-опромінення відбувається збудження молекули ТС і НЧ, що в свою чергу спричиняє утворення супероксидного радикалу (реакція 3).

Очевидно, що чим ближче знаходиться молекула ТС до НЧ, тим ефективніше буде відбуватися реакція фотосенсибілізованого розкладу завдяки короткому часу життя супероксидного радикалу ($\text{O}_2^{\bullet-}$) та його конверсію в стабільний триплетний стан.

Ми припускаємо наступний механізм фотоіндукованого розкладу ТС:



Висновок

Отримані композити з наночастинками Ag і Au охарактеризовані за допомогою методів УФ-видимої спектроскопії, РФЕС та скануючої електронної спектроскопії. Встановлено, що розмір частинок становив 2 до 7 нм в залежності від досліджуваної системи. Досліджено, що у випадку плівки SiO_2 з БМНЧ утворюється хлорид срібла. Дані системи використовувалися для фото сенсибілізованого розкладу тетрацикліну. Спостерігається підвищення константи швидкості розкладу в присутності плівки SiO_2 , модифікованої монометалічними наночастинками в порівнянні з контрольним дослідом.

Обидва благородні метали в складі кремнеземної плівки сприяють розкладу антибіотику. Пониження ефективності процесу при наявності біметалічного сплаву в матриці SiO_2 спричинено, на нашу думку, утворенням хлориду срібла на поверхні наночастинок, який є малоактивний для даного процесу.

Автори висловлюють подяку проф. Шефіку Сюзеру, Білкентський Університет (Анкара, Туреччина), хімічний департамент за допомогу у вимірюванні РФЕС спектрів.

Література

1. Slokar Y.M., Le Marechal A.M. Methods of decoloration of textile wastewaters // *Dyes and Pigments* – 1998. – V. 37. – P. 335 – 356.
2. Robinson T., McMullan G., Marchant R., Remediation of dyes in textiles effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative // *Bioresource Technology* – 2001. – V. 77. – P. 247 – 255.
3. Mackay G., Porter J.F., Prasad G.R. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials // *Water, Air and Soil Pollution* – 1999. – V. 114. – P. 423 – 438.
4. Kannan N., Meenakshisundaram M. Adsorption of Congo Red on various carbons: a comparative study // *Water, Air and Soil Pollution* – 2002. – V. 138. – P. 289 – 305.
5. Ge J., Qu J. Ultrasonic irradiation enhanced degradation of azo dye on MnO_2 // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2004. – V. 47. – P. 133 – 138.
6. Azmi W., Sani R.K., Banerjee U.C. Biodegradation of triphenylmethane dyes // *Enzyme Microbial Technol.* – 1998. – V. 22. – P. 185 – 191.
7. Muneer M., Philip R., Das S. Photocatalytic Degradation of Wastewater Pollutants Titanium Dioxide-Mediated Oxidation of a Textile Dye, Acid Blue 40 // *Res. Chem. Intermed.* – 1997. – V. 23. – № 3. – P. 233 – 246.
8. TiO_2 /UV photodegradation of azo dyes in aqueous solutions / W.Z. Tang, Z. Zhang, H. An, M.O. Quintana, D.F. Torres // *Environ. Technol.* – 1997. – V. 18. – P. 112 – 118.
9. Badra Y., Mahmoud M.A. Photocatalytic degradation of methyl orange by gold silver nano-core/silica nano-shell // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 2007. – V. 68. – P. 413 – 419.
10. Miyazaki S., Tamura T., Maruyama T. Evaluation of Gap States in Hydrogen-Terminated Silicon Surfaces and Ultrathin SiO_2/Si Interfaces By Using Photoelectron Yield Spectroscopy // *Materials Research Society* – 1998. – V. 500. – P. 81 – 86.
11. Maj S. Energy gap and density in SiO_2 polymorphs // *Physics and Chemistry of Minerals* – 1988. – V. 15, № 3. – P. 271 – 273.
12. Awazu K., Fujimaki M., Rockstuhl C. A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Dioxide // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 1676 – 1680.
13. Морфология и оптические свойства тонких кремнеземных пленок, содержащих биметаллические наночастицы Ag/Au / Г.Р. Яшан, А.М. Еременко, Н.П. Смирнова, Ш. Сюзер, Г. Эрташ, К. Табор // *Теорет. и эксперим. химия* – 2008. – Т. 44. – № 6. – С. 348 – 353.
14. De G., Medda S.K., De S., Pal S. Metal nanoparticles doped coloured coatings on glasses and plastics through tuning of surface Plasmon band resonans // *Bull. Mater. Sci.* – 2008. – V. 31, № 3. – P. 479 – 485.
15. Silver nanoparticles growth in a mesoporous silica film templated with the F127 triblock copolymer / L. Bois, F. Bessueille, F. Chassagneux, Y. Battie, N. Destouches, C. Hubert, A. Boukenter, S. Parola // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2008. – V. 325. – P. 86 – 92.

16. Chemical and size effects of nanocomposites of silver and polyvinyl pyrrolidone determined by X-ray photoemission spectroscopy / H.S. Shin, H.C. Choi, Y. Jung, S.B. Kim, H.J. Song, H.J. Shin // Chemical Physics Letters. – 2004. – V. 383. – P. 418 – 422.
17. Jin Y., Dong S. One-Pot Synthesis and Characterization of Novel Silver-Gold Bimetallic Nanostructures with Hollow Interiors and Bearing Nanospikes // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107. – P. 12902 – 12905.
18. Cao L., Shi F., Song W., Zhu Y. Study of Electromigration behaviour of Au-Ag thin films deposited on SiO₂ substrate using AES, XPS and AFM techniques // Surface and interface analysis – 1999. – V. 28. – P. 258 – 263.
19. Komiyama M., Shimaguchi T. Partial reduction of Si (IV) in SiO₂ thin film by deposited metal particles: an XPS study // Surface and interface analysis. – 2001. – V. 32. – P. 189 – 192.

PHOTOSENSIBILIZED DEGRADATION OF TETRACYCLINE HYDROCHLORIDE OVER SILICA FILMS MODIFIED BY SILVER AND GOLD NANOPARTICLES

H.R.Yashan, O.P. Linnik, A.M. Eremenko, N.P. Smirnova

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164, jashan@ukr.net, annaerem@ukr.net*

Sol-gel method was used in the synthesis of silica films modified by mono- and bimetallic Ag, Au as well as Ag-Au nanoparticles. UV-Vis spectroscopy, SEM and XPS were applied to investigate the structural properties of the films. The particle sizes and the morphology of the films were revealed. Photosensibilized degradation of antibiotics tetracycline hydrochloride in the presence of the above-mentioned films was studied. The experimental results show the increase of the degradation rate in the presence of noble metal modified silica films.

ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТЕТРАЦИКЛИНА ГИДРОХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ ПЛЕНОК КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЧКАМИ Ag и Au

Яшан Г.Р., Линник О.П., Еременко А.М., Смирнова Н.П.

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17,
Киев 03164, Украина
jashan@ukr.net, annaerem@ukr.net*

Золь-гель методом синтезированы пленки кремнезема с инкорпорированными моно- и биметаллическими частицами Ag, Au и Ag-Au. Пленки исследованы спектральным анализом, методом сканирующей электронной микроскопией, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Определен размер и форма частичек. Синтезированные пленки использовались в фотосенсибилизированном разложении тетрациклина гидрохлорида. Экспериментальные результаты свидетельствуют об увеличении скорости разложения антибиотика в присутствии наночастиц благородных металлов в SiO₂ пленках.