

## НАНОЧАСТИЦЫ ФЕРРИТА МЕДИ: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

© 2025 г. А. Ю. Павликова<sup>a,\*</sup>, С. В. Сайкова<sup>a,b</sup>, Д. В. Карпов<sup>a,b</sup>,  
Т. Ю. Иваненко<sup>b</sup>, Д. И. Немкова<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Сибирский федеральный университет, Свободный пр-т, 79, Красноярск, 660041 Россия

<sup>b</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

\*e-mail: apavlikov98@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2024 г.

После доработки 10.12.2024 г.

Принята к публикации 11.12.2024 г.

Магнитные наночастицы феррита меди(II) являются перспективным материалом для биомедицины, электроники и фотокаталитических приложений. В работе методом анионообменного осаждения с помощью анионита АВ-17-8 в ОН-форме в присутствии дексстрана-40 получены однородные сферические наночастицы  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  размером  $18.3 \pm 0.4$  нм с шириной запрещенной зоны 2.37 эВ. Фотокаталитическая активность полученного материала изучена на примере фотодеградации широко распространенного анионного красителя – индигокармина – в присутствии жертвенных агентов: цитрата, карбоната и гидрокарбоната натрия. Показана эффективность совместного применения доноров электронов – гидрокарбоната и цитрата натрия, снижающих вероятность рекомбинации фотогенерированных дырок и электронов. Определены кинетические параметры процесса (псевдонулевой порядок,  $k_{\text{как}} = 3.6 \times 10^{-7}$  моль/(л мин),  $T_{1/2} = 75.8 \pm 2.3$  мин) и предложен его механизм. Методом ЯМР установлены промежуточные продукты фотокаталитического окисления индигокармина.

**Ключевые слова:** феррит меди(II), фотокатализ, анионообменный синтез, магнитные наночастицы

**DOI:** 10.31857/S0044457X25040124, **EDN:** HPHWDC

### ВВЕДЕНИЕ

Фотокаталитические реакции, использующие для химических превращений энергию квантов света, в идеале солнечного, отвечают критериям зеленой химии и устойчивого развития, а также являются высокоэффективными и перспективными химическими процессами. Они могут быть использованы в препаративных целях для осуществления различных органических реакций, протекающих с высоким выходом и селективностью без применения дополнительных реагентов и необходимости удаления не-прореагировавших веществ [1]. Например, авторы [2] сообщают о фотокаталитическом способе синтеза производных кубана, а в [3] фотокатализ применяют в процессе переработки биомассы в экологически чистое топливо.

В настоящее время наиболее часто фотохимические реакции используются для очистки воздуха и воды от различных загрязнителей. Эти процессы безопасны и экологичны, обеспечивают высокую степень минерализации загрязняющих веществ,

а после их применения не остается отходов, требующих утилизации или захоронения [4]. Однако их скорость, как правило, мала, а для осуществления необходимы фотокатализаторы. Наиболее распространенные фотокатализаторы являются соединениями переходных металлов, обладающие полупроводниковыми свойствами, например оксиды ( $\text{ZnO}$  [5],  $\text{TiO}_2$  [6],  $\text{SnO}_2$  [7],  $\text{WO}_3$  [8],  $\text{MoO}_3$  [9]), сульфиды ( $\text{NiS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{CdS}$  [10–12]), селениды ( $\text{CdSe}$ ) [13] и другие соединения ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  [14],  $\text{Na}_4\text{Co}(\text{MoO}_4)_3$  [15],  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  [16]).

В последнее время все чаще предлагаются магнитные фотокатализаторы [17], преимуществом которых является простота их отделения от реакционной среды по завершении фотокаталитического процесса, особенно при создании проточных фотокаталитических реакторов или очистке трудно фильтруемых сред.

Ферриты цветных металлов являются перспективными фотокатализаторами, так как обладают подходящими для фотокатализа значениями ширины запрещенной зоны, химической

и термической стабильностью, а также значительной удельной намагниченностью, которая может варьироваться с изменением состава и условий синтеза материала. В частности, магнитные свойства феррита меди(II), кристаллизующегося в двух существующих фазах (кубическая и тетрагональная модификации), различающихся магнитными свойствами, могут быть настроены путем контроля условий его получения [18–22].

Однако при использовании ферритов эффективность фотокатализа может снижаться вследствие присущей им быстрой электронно-дырочной рекомбинации [23, 24]. С целью увеличения времени жизни фотогенерированной электронно-дырочной пары — экситона — используют композитные материалы, добавляя к ферритам наночастицы благородных металлов [25], другие полупроводники (например, феррит магния [26] или цинка [27], сульфид цинка [28], кремний [29] или его оксид [30]), а также проводят катионное легирование [31]. Такой подход позволяет ускорить процессы межфазного переноса заряда (гетеропереходы) [26] и способствует более эффективному разделению фотогенерируемых электронов ( $e^-$ ) и дырок ( $h^+$ ) в результате электрохимического взаимодействия между фазами нанокомпозита. Однако композиты зачастую нестабильны в условиях фотoreакции, разрушаются и быстро теряют свою каталитическую активность.

Другой подход, приводящий к повышению эффективности разделения фотогенерированных зарядов, продемонстрированный в работах [32, 33], заключается в использовании доноров электронов — жертвенных агентов. Данные соединения (сульфид натрия, аскорбиновая кислота, триэтаноламин, метанол и др.) обычно добавляют в раствор, где они сорбируются на поверхности катализатора и необратимо реагируют с фотогенерированными дырками, что приводит к окислению жертвенного агента и высвобождению электронов, участвующих в восстановлении целевого соединения, например водорода из воды [34]. Помимо доноров электронов применяют и их акцепторы ( $Ag^+$ ,  $Fe^{3+}$  и др.) [35–37]. В этом случае фотогенерированные электроны реагируют с жертвой, а дырки окисляют целевое соединение.

Следует отметить, что в большинстве работ изучены фотокatalитические свойства сульфида и оксида цинка, а также  $TiO_2$  в присутствии в качестве жертвенного агента сульфида натрия, однако фотокаталитические свойства ферритов

изучены недостаточно, а работы, в которых в качестве жертвенных агентов используют гидрокарбонат или цитрат натрия, нам неизвестны.

Поскольку продолжительность жизни экзитонов и, следовательно, фотокатализитические свойства феррита меди(II), согласно [34], зависят от метода и условий его получения, в настоящей работе для синтеза  $CuFe_2O_4$  мы использовали разработанный нами новый метод — анионообменное осаждение с использованием анионита в OH-форме [22], позволяющий контролировать поверхностный заряд, модификацию и морфологию продукта [38].

Цель настоящей работы — синтез наночастиц феррита меди(II) и изучение их фотокатализитической активности на примере фотодеградации очень распространенного красителя индигокармина (ИК) в присутствии различных жертвенных агентов: цитрата ( $Cit^{3-}$ ), карбоната и гидрокарбоната натрия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реагенты: декстран-40 ( $M = 40000$  Да, PanReac ApplChem),  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (х. ч., Химреактивснаб), индигокармин ( $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ , ч. д. а., ДИА М), гидрокарбонат натрия (х. ч., Химреактивснаб), карбонат натрия (х. ч., Химреактивснаб), цитрат натрия (5,5-водный трехзамещенный, х. ч., Химреактивснаб), пероксид водорода (х. ч., Химреактивснаб, свежеприготовленный 1 М раствор), гелевый анионит АВ-17-8 (ГОСТ 20301-74, ПАО “АЗОТ”), содержащий в качестве ионогенных групп четвертичные триметиламмониевые основания. Анионит был переведен в OH-форму, для этого исходный сорбент в хлоридной форме отмывали от мономеров 1 М раствором  $NaCl$  (соотношение твердой (т) и жидкой (ж) фаз т : ж = 1 : 3), обрабатывали 5–6 раз 2 М раствором  $NaOH$  (т : ж = 1 : 3) по 1 ч, промывали водой до pH 6–7 и высушивали при температуре 60°C. Полная обменная емкость анионита в OH-форме, определенная по 0.1 М раствору  $HCl$ , составила 1.5 ммоль-экв/г.

**Синтез наночастиц  $CuFe_2O_4$ .** Навески исходных солей (0.68 г  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  и 2.16 г  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) растворяли в 50 мл 10%-ного раствора декстрана-40 и добавляли предварительно набухший в воде анионит (1.5-молярный избыток). Синтез проводили при температуре 60°C и перемешивании в течение 1 ч со скоростью 180 об/мин. Для отделения анионита смесь пропускали через сито с диаметром отверстий 0.16 мм и промывали дистиллированной водой. Осадок отделяли

**Таблица 1.** Условия экспериментов по исследованию фотокаталитической активности  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 

№ опыта	Жертвенный агент				рН	Масса $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , мг
	$C(\text{Na}_3\text{cit})$ , моль/л	$C(\text{NaHCO}_3)$ , моль/л	$C(\text{H}_2\text{O}_2)$ , моль/л	$C(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ , моль/л		
1	—	0.095	—	—	8.24	
2	0.022	—	—	—	8.30	
3	—	—	—	—	4.52	
4	0.022	0.095	—	—	8.27	20.00
5	0.022	—	0.022	—	8.50	
6	0.022	—	—	0.095	9.56	

центрифугированием, высушивали при 80°C и подвергали отжигу при 850°C в течение 1 ч [22].

Выход продукта определяли как отношение общего количества молей меди и железа в продукте к общему количеству молей меди и железа в исходном растворе. Содержание меди и железа определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре AAnalyst 400 (Perkin Elmer, США).

**Исследование полученных наночастиц.** Фазовый состав образцов устанавливали на дифрактометре Shimadzu XDR-600 (Shimadzu Corporation, Япония) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении, идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки базы данных PDF2. Уточнение параметров ячейки проводили в ПО Topas3 методом Ритвельда. Микрофотографии (ПЭМ) получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа Hitachi 7700M (Hitachi Corporation, Япония) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для построения диаграммы распределения частиц по размерам было подвергнуто статистической обработке 1500 частиц. Для изучения оптических и электронных свойств  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  использовали гидрозоль, полученный при диспергировании 20 мг наночастиц ультразвуковым аппаратом “Волна” (модель УЗТА-0.2/22-ОМ, Центр ультразвуковых технологий, Бийск, Россия) в 50 мл дистилированной воды. Оптические спектры поглощения гидрозоля  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  регистрировали в диапазоне от 200 до 700 нм на спектрофотометре GENESYS 10S (Thermo Scientific, США). Для определения ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) полученные спектры поглощения в области 200–700 нм обрабатывали в координатах Тауца для прямых (зависимость  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ ) и непрямых ( $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ ) оптических переходов.

**Исследование фотокаталитической активности** частиц  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  проводили с помощью реакции фотодеградации индигокармина ( $5.5 \times 10^{-5}$  моль/л), осуществляющей в условиях, указанных в табл. 1.

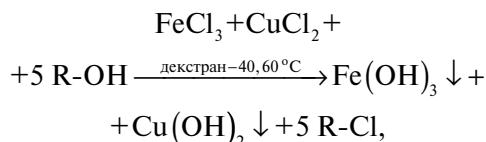
С целью установления сорбционного равновесия и исключения влияния процессов сорбции красителя на поверхности наночастиц на результаты измерений кварцевый стакан накрывали непрозрачным колпаком и в темноте раствор перемешивали в течение 60 мин на магнитной мешалке со скоростью 500 об/мин. Затем проводили облучение ультрафиолетом (лампа UVA-340, мощность 26 Вт, основной максимум 340 нм [39]) в течение 100 мин. Отобранные через каждые 10 мин пробы (1 мл) после отделения катализатора магнитной сепарацией помещали в кварцевые кюветы (длина оптического пути 1 см) и записывали их электронный спектр поглощения на приборе GENESYS 10S (Thermo Scientific, США).

Спектры ЯМР исходного индигокармина и продуктов фотокаталитической реакции записывали на приборе AVANCE III 400 (Bruker, Германия) в стандартных (5 мм) ампулах ЯМР. Для стабилизации сигнала к исследуемым растворам добавляли 15 мкл  $\text{D}_2\text{O}$ . Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записывали с использованием одиночного импульса на рабочей частоте 400 МГц с задержкой релаксации 5 мкс. Для подавления сигнала воды использовали стандартную импульсную последовательность zgrg из библиотеки Bruker. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  с связкой от протонов записывали на рабочей частоте 150 МГц с задержкой релаксации 6.5 мкс и накоплением 512 сканов в течение 19 ч. Химические сдвиги представлены относительно сигнала дейтерорастворителя ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Все спектры обработаны с использованием программного пакета Topspin 3.2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Синтез наночастиц феррита меди(II) методом анионообменного осаждения в присутствии декстрана*

Процесс анионообменного осаждения меди и железа анионитом АВ-17-8 в OH-форме в присутствии полисахарида декстрана-40 может быть описан уравнением:



где R-OH и R-Cl – анионообменная смола АВ-17-8 в OH- и Cl-форме соответственно.

Анионообменное осаждение имеет ряд преимуществ по сравнению с обычным химическим осаждением [38]. Процесс осуществляется в стационарных, легко контролируемых условиях при низких значениях ионной силы без избытка осадителя, что позволяет получать однородный монодисперсный продукт с воспроизводимыми физико-химическими свойствами. Как показано нами ранее [22, 40], использование в ходе осаждения полисахарида (декстрана 40 кДа) предотвращает агломерацию и агрегацию образующихся частиц, что способствует формированию наноразмерных порошков [40]. Кроме того, при

использовании декстрана-40 образуется продукт с менее выраженными адгезионными свойствами, что снижает количество осадка на зернах анионита (молярная доля меди в фазе анионита не превышает 2%), максимальный выход продукта осаждения составляет 98%.

В ходе обработки продуктов анионообменного осаждения при 850°C в течение 1 ч получен монофазный  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , состоящий из однородных частиц размером  $18.3 \pm 0.4$  нм (рис. 1). Для  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  характерно существование кубической и тетрагональной модификаций, причем последняя считается более термодинамически устойчивой при комнатной температуре [41, 42]. Согласно данным РГФА (рис. 2), в ходе анионообменного осаждения получена смесь кубического ( $c\text{-}\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $Fd\bar{3}m$   $33 \pm 2\%$ ;  $a = 8.388 \pm 0.001$  Å) и тетрагонального ( $t\text{-}\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $I41/amd$   $67 \pm 2\%$ ;  $a = 5.870 \pm 0.001$  Å,  $c = 8.556 \pm 0.001$  Å) феррита меди(II).

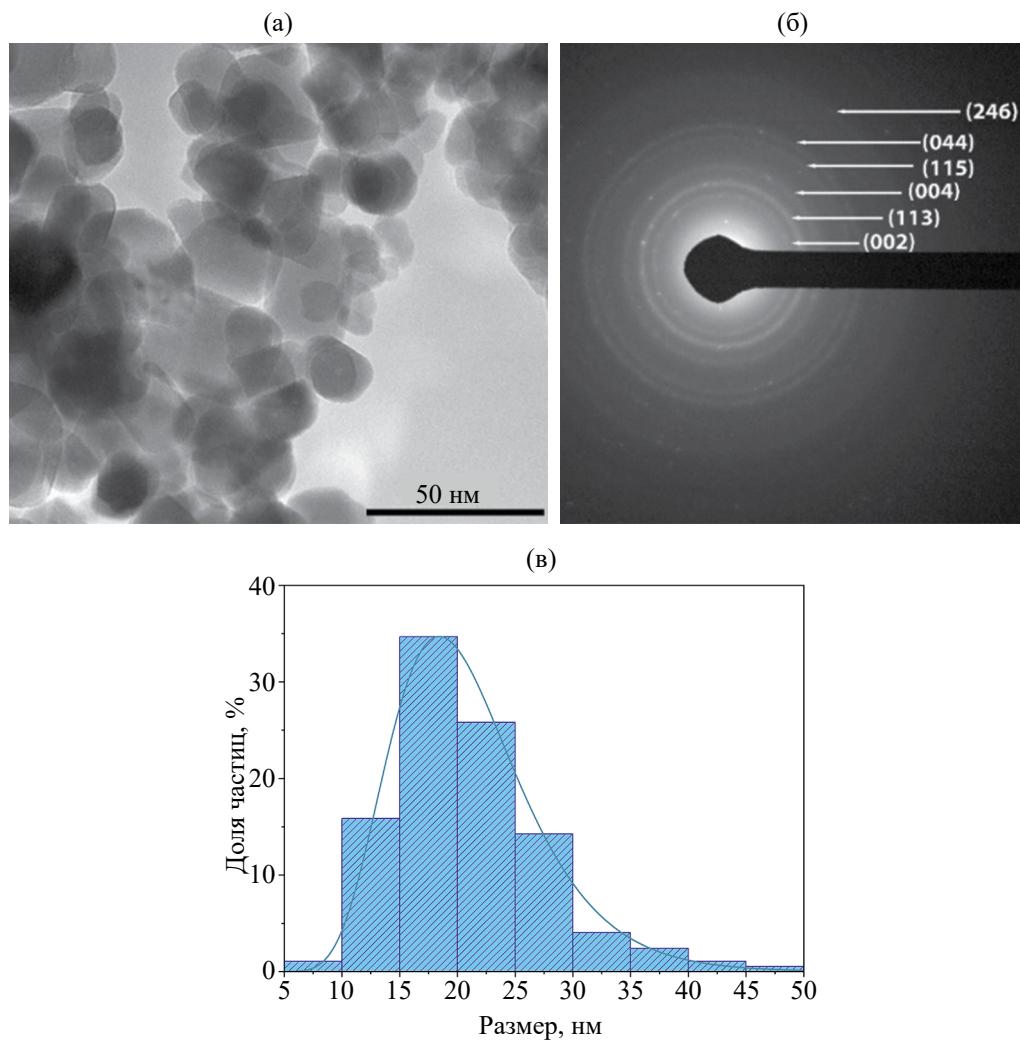
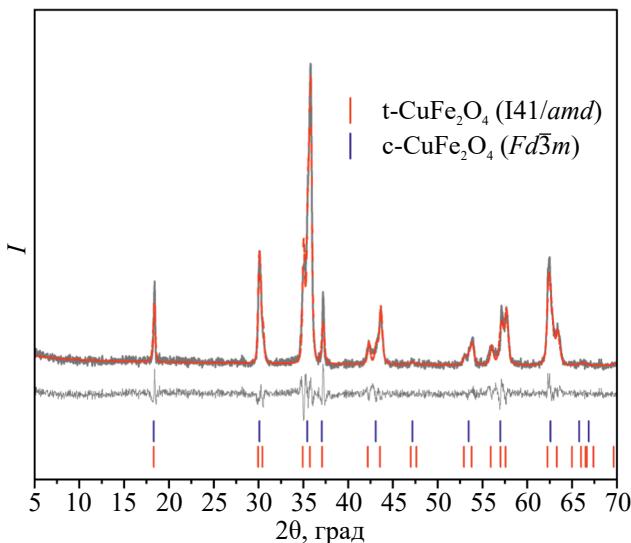


Рис. 1. ПЭМ-изображение (а), электронная микродифракция (б) и диаграмма распределения по размерам (в) наночастиц  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

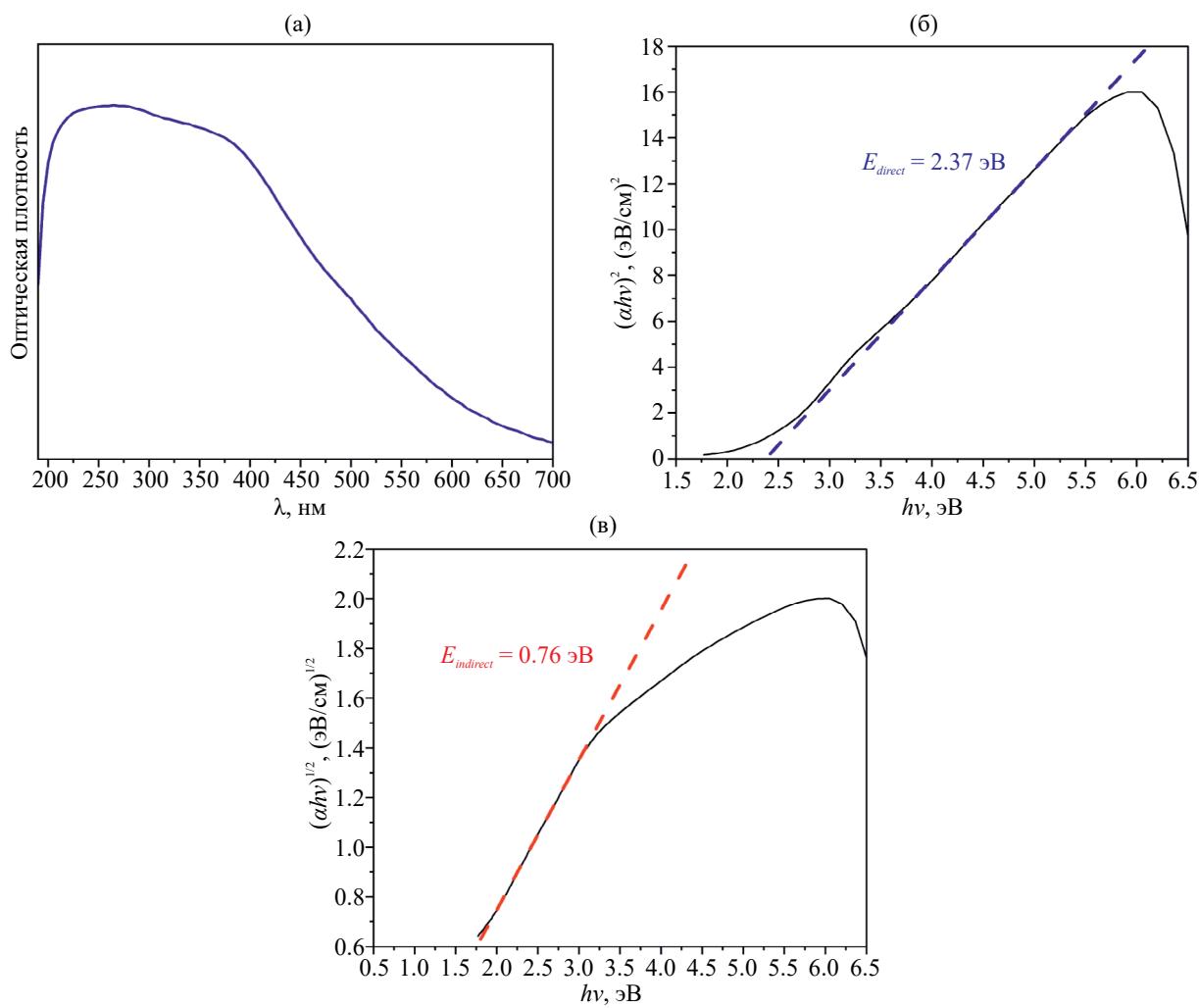


**Рис. 2.** Рентгенограмма наночастиц  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , а также результаты уточнения профиля по методу Ритвельда (красная линия) и разностная кривая (светло-серая линия).

### Изучение оптических и электронных свойств гидрозолей наночастиц феррита меди(II)

Полученный оптический спектр поглощения гидрозолей наночастиц феррита меди(II) приведен на рис. 3а. Рассчитанные значения ширины запрещенной зоны [43, 44] (2.37 эВ для прямого перехода, рис. 3б) и (0.76 эВ для непрямого перехода, рис. 3в) хорошо согласуются с литературными данными [45].

В непрямом оптическом переходе в процессе поглощения энергии помимо электрона валентной зоны и кванта света участвует фонон, в результате чего его интенсивность значительно ниже, чем прямого перехода, поэтому с точки зрения фотокатализа такие переходы малоперспективны. Полученная энергия прямого оптического перехода (2.37 эВ, 523 нм) позволяет рассматривать феррит меди(II) как эффективный фотокатализатор для создания оптоэлектронных



**Рис. 3.** Оптический спектр поглощения гидрозоля наночастиц  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (а) и графики Тауца для определения ширины запрещенной зоны — прямого (б) и непрямого (в) переходов.

устройств как в моноварианте, так и в составе различных гибридных систем, таких как  $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$  [46] и  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  [47].

### *Проведение фотокаталитического разложения индигокармина*

Для изучения фотокаталитической активности наночастиц  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  использовали реакцию фотодеградации красителя индигокармина (динатриевой соли индиго-5,5'-дисульфокислоты,  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ ), оптический спектр поглощения которого в воде приведен на рис. 4. В спектре присутствуют характерные для индигокармина максимумы при 610, 287 и 250 нм. Выбор красителя в нашем исследовании обусловлен прежде всего его широким применением в промышленности, изученностью ОВР-процессов с его участием и их продуктов [48, 49], легкостью детектирования обычным спектрофотометром, хорошей растворимостью в воде, незначительным собственным поглощением на длине волны, соответствующей интересующему нас оптическому переходу в 2.37 эВ (523 нм).

Помимо этого, в последних исследованиях сообщается о возможном токсическом действии повышенных доз индигокармина. Так, в 2023 г. Европейское управление по безопасности пищевых продуктов (EFSA) выпустило обновленное научное заключение о токсичности индигокармина [50], в котором предупредило об опасности превышения рекомендованного допустимого суточного потребления индигокармина (Е132) 5 мг/кг массы тела в день.

С целью установления равновесия сорбция–десорбция и исключения влияния процессов сорбции красителя на поверхности наночастиц на результаты измерений растворов красителя с наночастицами феррита меди(II) в присутствии цитрата и/или гидрокарбоната натрия предварительно выдерживали в темноте в течение 60 мин – так называемая темновая фаза. На рис. 5 приведены оптические спектры поглощения, измеренные в ходе темновой фазы через 10 и 60 мин от начала опыта для различных составов исходного раствора (табл. 1), свидетельствующие об отсутствии заметной сорбции красителя твердой фазой.

На спектре раствора в опыте 1 (ИК +  $\text{NaHCO}_3$  +  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) наблюдается небольшое плечо поглощения с максимумом около 720 нм, что связано, по всей видимости, с образованием комплекса индигокармина с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в результате частичного выщелачивания ионов

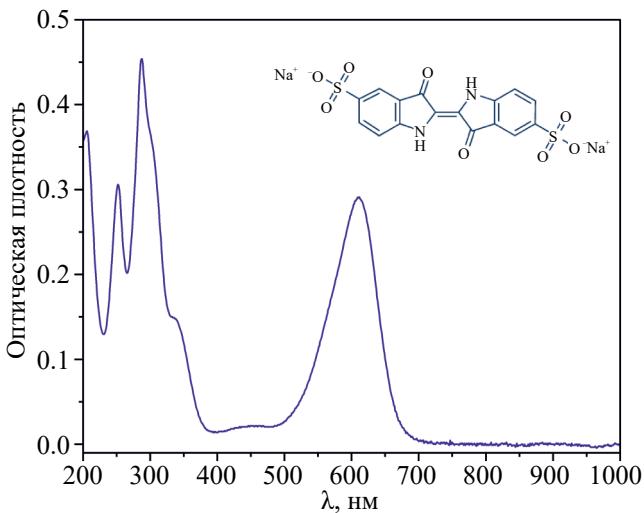
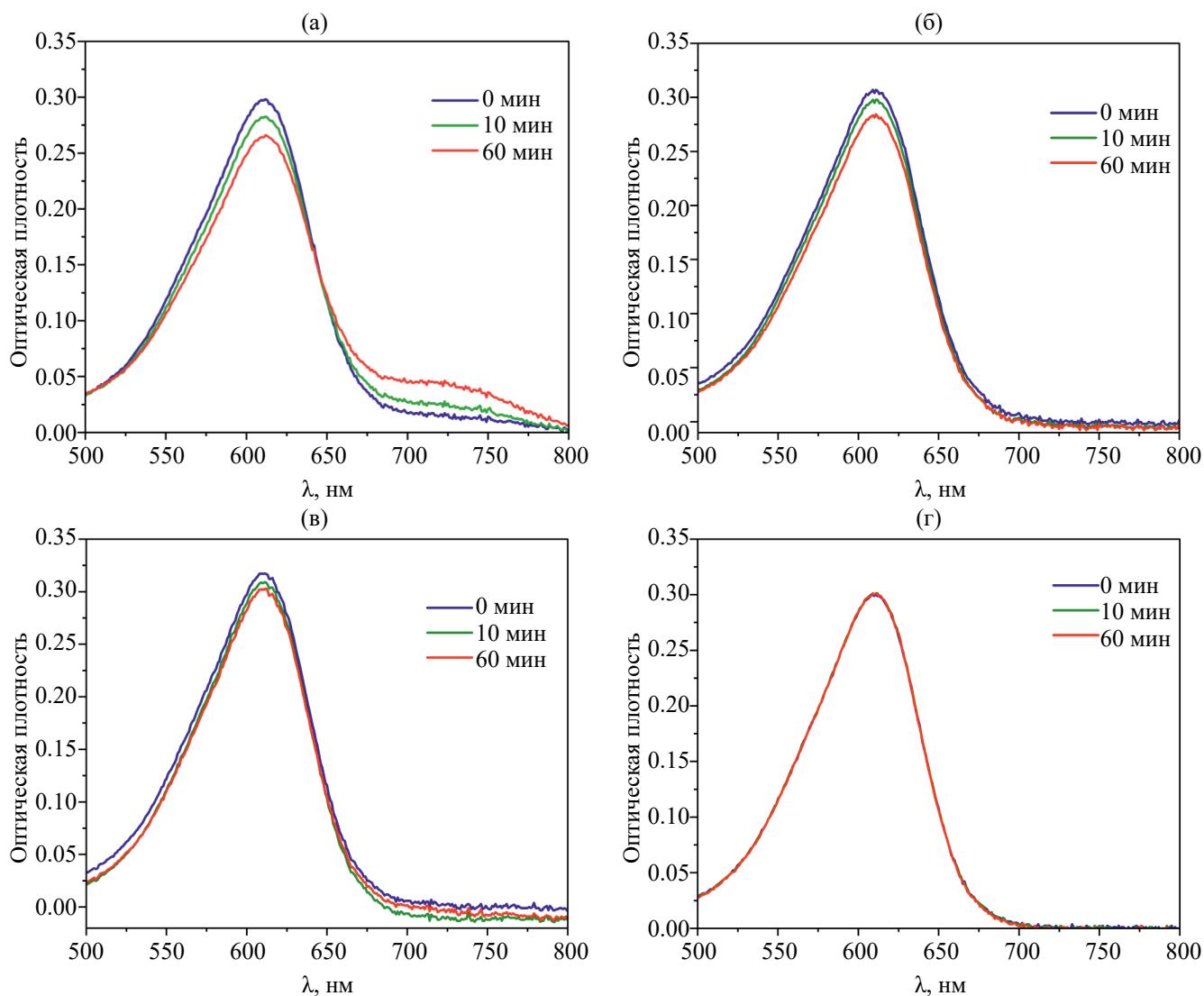


Рис. 4. Оптический спектр поглощения индигокармина ( $5.5 \times 10^{-5}$  М).

меди из феррита [50, 51]. Однако в отсутствие гидрокарбоната натрия, а также при добавлении раствора цитрата натрия комплекс ИК с  $\text{Cu}^{2+}$  не наблюдался (рис. 5б–5г). Мы предполагаем, что цитрат-ион, эффективно связывающийся с поверхностью наночастиц феррита меди(II) за счет образования устойчивых в широком диапазоне pH поверхностных комплексов с железом, препятствует выщелачиванию  $\text{Cu}^{2+}$  [52–55]. Отсутствие максимума при 720 нм при использовании воды вместо раствора гидрокарбоната натрия можно объяснить недостаточной устойчивостью указанных комплексов в слабокислой среде (pH раствора индигокармина 4.52).

На рис. 6 приведены изменения оптических спектров поглощения индигокармина под действием ультрафиолетового излучения в присутствии гидрокарбоната или цитрата натрия, а также их смеси. Процесс фотодеградации красителя сильно зависит от состава используемого раствора. Видимые изменения в спектре наблюдались только в опытах 1 и 4, т.е. в присутствии гидрокарбоната натрия. Наиболее эффективно фотодеградация ИК (на 46% за 60 мин) протекает при совместном присутствии гидрокарбоната и цитрата натрия, т.е. в условиях опыта 4. Эти условия и были выбраны для дальнейшего исследования влияния количества катализатора на скорость реакции разложения индигокармина (рис. 7). Видно, что масса феррита меди(II) в интервале 10–100 мг практически не влияет на скорость процесса. Линейное снижение концентрации индигокармина со временем указывает на псевдонулевой порядок реакции ( $k_{\text{каж}} = 3.6 \times 10^{-7}$

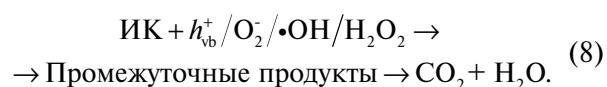
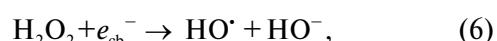
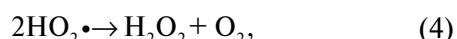
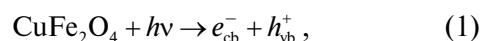


**Рис. 5.** Изменения оптических спектров поглощения индигокармина в темновой фазе для следующих систем: а – индигокармин +  $\text{NaHCO}_3$  +  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ (опыт 1); б – индигокармин +  $\text{Na}_3\text{Cit}$  +  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ (опыт 2); в – индигокармин + +  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ (опыт 3); г – индигокармин +  $\text{NaHCO}_3$  +  $\text{Na}_3\text{Cit}$  +  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ (опыт 4).

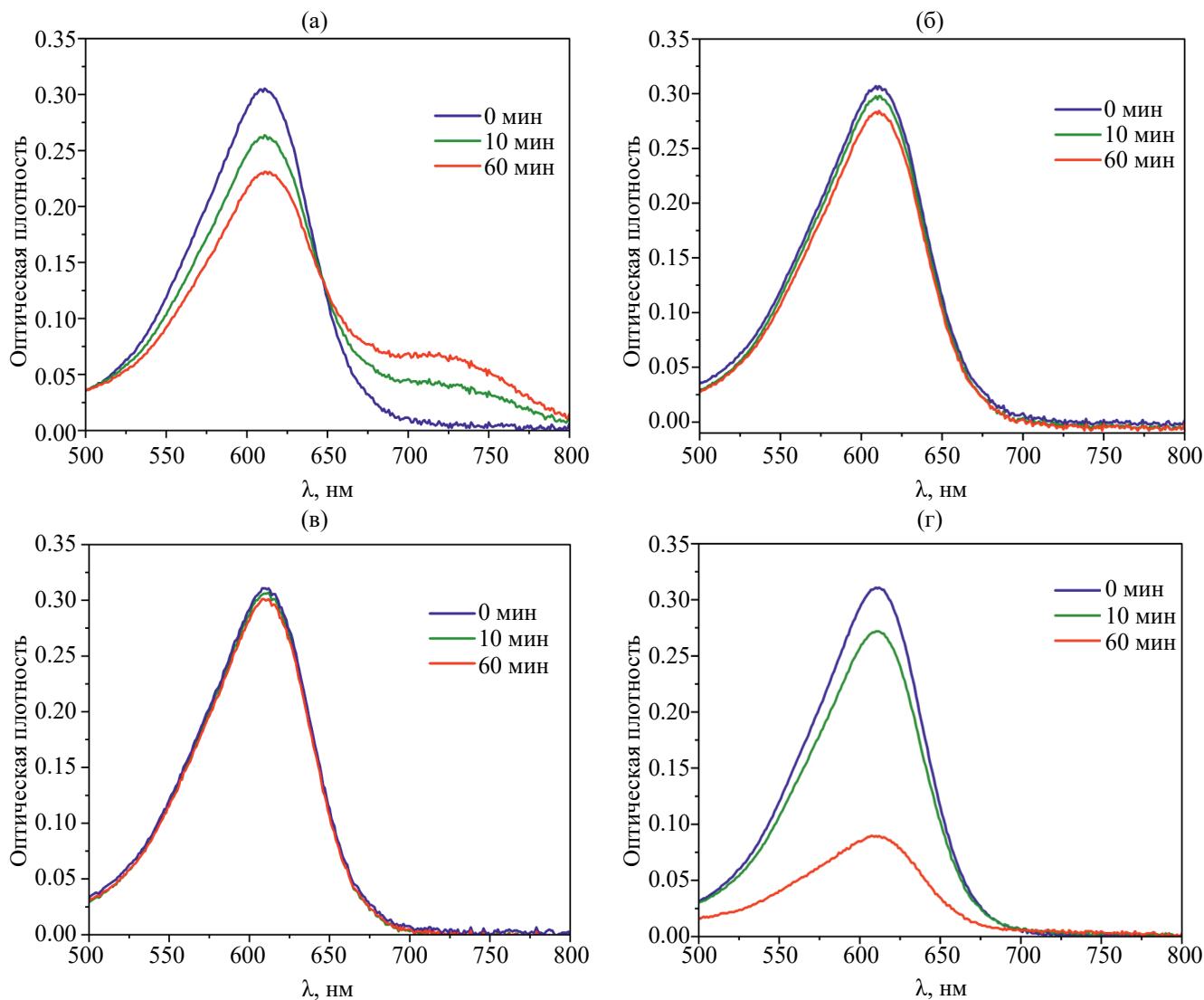
(моль/(л мин)),  $T_{1/2} = 75.8 \pm 2.3$  мин), что характерно для фотохимических реакций [23, 56]. Согласно расчетным данным, для достижения 90% минерализации красителя достаточно 120 мин, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами. После проведения фотокатализической реакции катализатор не разрушается, что подтверждают результаты рентгенофазового анализа (рис. 8).

#### Обсуждение механизма фотокаталитического разложения индигокармина

На основании результатов работы [56] можно записать следующие уравнения, описывающие механизм фотокатализического действия наночастиц феррита меди(II):



Фотон с энергией, равной или превышающей ширину запрещенной зоны феррита меди(II),

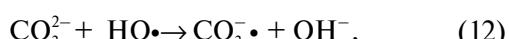
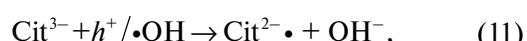


**Рис. 6.** Изменения оптических спектров поглощения в ходе фотокаталитической реакции для следующих систем: а – индигокармин +  $\text{NaHCO}_3$  +  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (опыт 1); б – индигокармин +  $\text{Na}_3\text{Cit}$  +  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (опыт 2); в – индигокармин +  $\text{NaHCO}_3$  +  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (опыт 3); г – индигокармин +  $\text{NaHCO}_3$  +  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  +  $\text{Na}_3\text{Cit}$  (опыт 4).

поглощается полупроводником, электрон возбуждается и переходит из валентной в зону проводимости  $e_{cb}^-$ , образуя в валентной зоне положительную дырку  $h_{vb}^+$ . Возбужденный электрон и дырка могут рекомбинировать, выделяя энергию, полученную при возбуждении электрона, что снижает эффективность фотокатализатора. Однако образовавшиеся дырки могут прореагировать с адсорбированной на феррите водой, образуя гидроксильные радикалы (реакция (2)), а фотогенерированные электроны могут вступить во взаимодействие с растворенным кислородом с образованием радикалов  $\text{O}_2^- \cdot$  и  $\text{HO}_2 \cdot$  (реакция (3)). Образовавшиеся активные частицы способны жить в растворе достаточно время, чтобы вступить в реакцию с индигокармином

напрямую или через образование пероксида водорода (реакции (4)–(8)). К сожалению, вероятность протекания процессов (2)–(8) недостаточно высока.

В присутствии жертвенных агентов эффективность фотохимических процессов возрастает, что связывают с образованием довольно устойчивых в водных растворах радикалов [32–34, 57]:



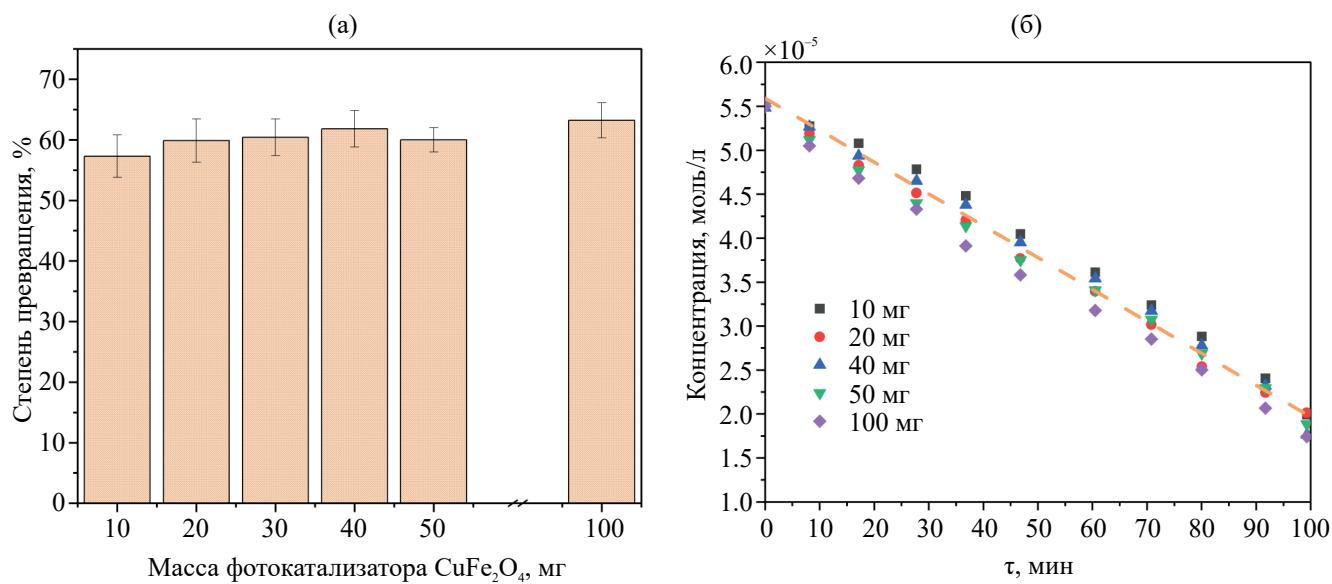


Рис. 7. Влияние массы катализатора на степень фотокаталитического разложения индигокармина (а). Изменение концентрации индигокармина (б) в зависимости от использованной массы феррита меди и времени процесса.

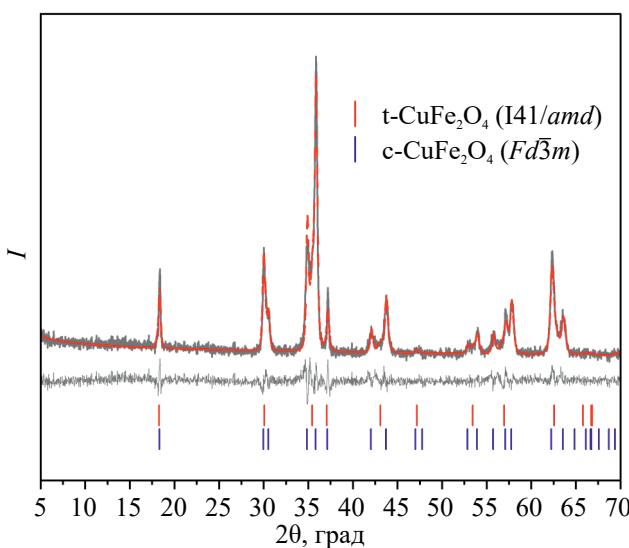
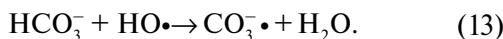


Рис. 8. Рентгенограмма фотокатализатора (наночастиц  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) после проведения фотокаталитической реакции, а также результаты уточнения профиля по методу Ритвельда (красная линия) и разностная кривая (светло-серая линия).



Образовавшиеся радикалы обладают высокими окислительными свойствами ( $E^0(\text{CO}_3^{\cdot-}) = -1.78$  В при pH 7 [57]) и способны эффективно окислять индигокармин:



Для подтверждения влияния радикалов ( $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{Cit}^{2-}\cdot$ ,  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ) на протекание фотодеградации

индигокармина нами были проведены дополнительные эксперименты с использованием  $\text{H}_2\text{O}_2$ , цитрата и карбоната натрия (опыты 5, 6, табл. 1; рис. 9). В присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  и цитрата натрия наблюдается значительное снижение концентрации красителя (на 80%) уже за 10 мин облучения, что подтверждает важную роль радикалов  $\text{OH}\cdot$  в этом процессе [58, 59]. Использование карбоната натрия менее эффективно, чем гидрокарбоната. Возможно, это связано с более щелочной средой (9.56), снижающей скорость процесса окисления ИК. Полученные нами данные указывают на то, что гидроксил-, цитрат- и карбонат-радикалы, образующиеся в растворе под действием фотогенерированных на поверхности феррита меди(II) дырок, оказывают значительное влияние на реакцию фотодеградации индигокармина [60–62].

#### Изучение продуктов фотокаталитического разложения индигокармина

С целью определения промежуточных продуктов фотодеградации индигокармина провели ЯМР-исследование раствора до и после осуществления фотокаталитического процесса. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  индигокармина (рис. 10а) наблюдаются три сигнала в области слабого поля при 7.92, 7.64 и 6.77 м.д., относящиеся к протонам ароматических колец, и уширенный сигнал при 9.97 м.д., соответствующий аминогруппе. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 10б) присутствуют 8 сигналов, 6 из которых соответствуют ядрам углерода ароматических колец (118.54, 121.73, 135.40,

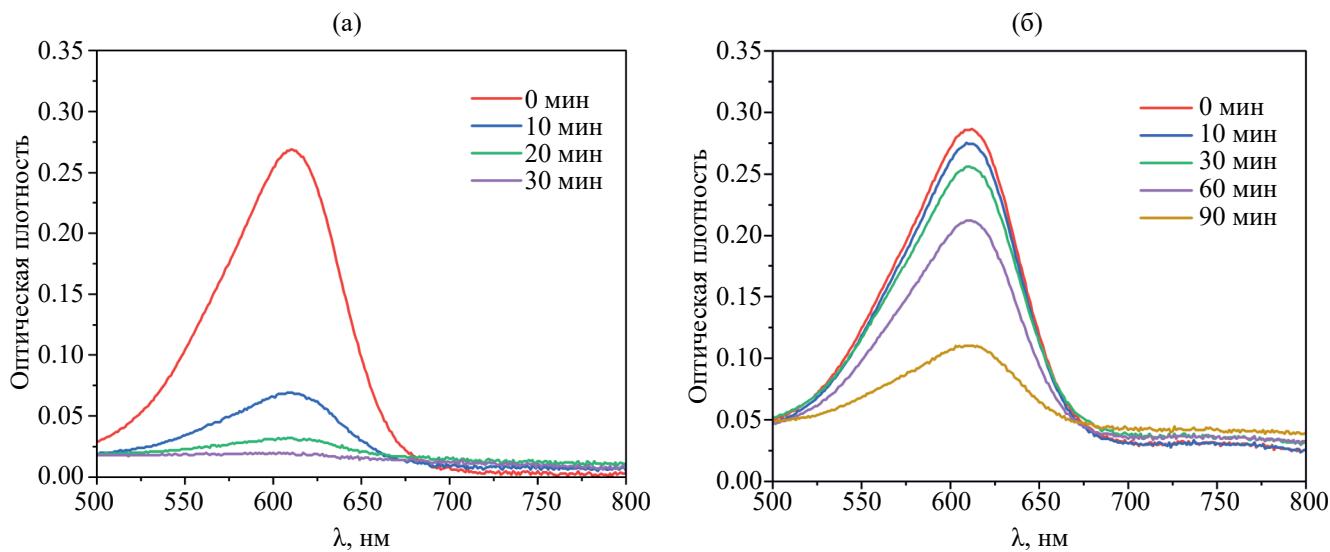


Рис. 9. Изменения оптических спектров поглощения в ходе фотокаталитической реакции для следующих систем: а – ИК +  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $\text{Na}_3\text{Cit}$  +  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $n(\text{H}_2\text{O}_2) = n(\text{Na}_3\text{Cit})$  (опыт 5); б – ИК +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + цитрат +  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (опыт 6).

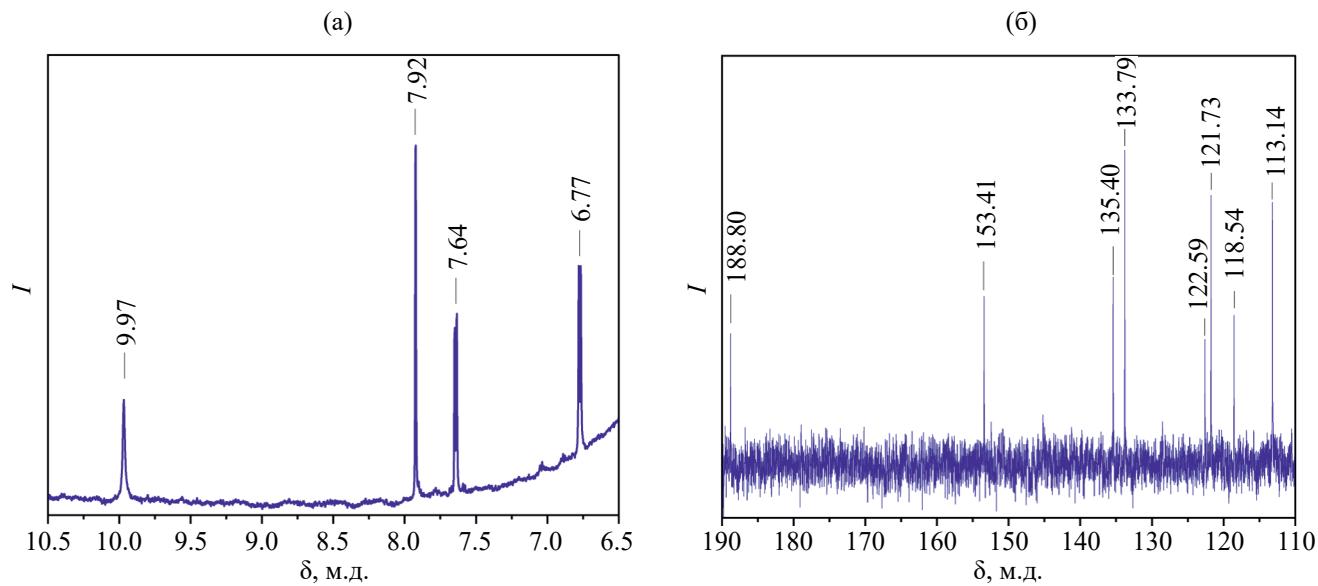
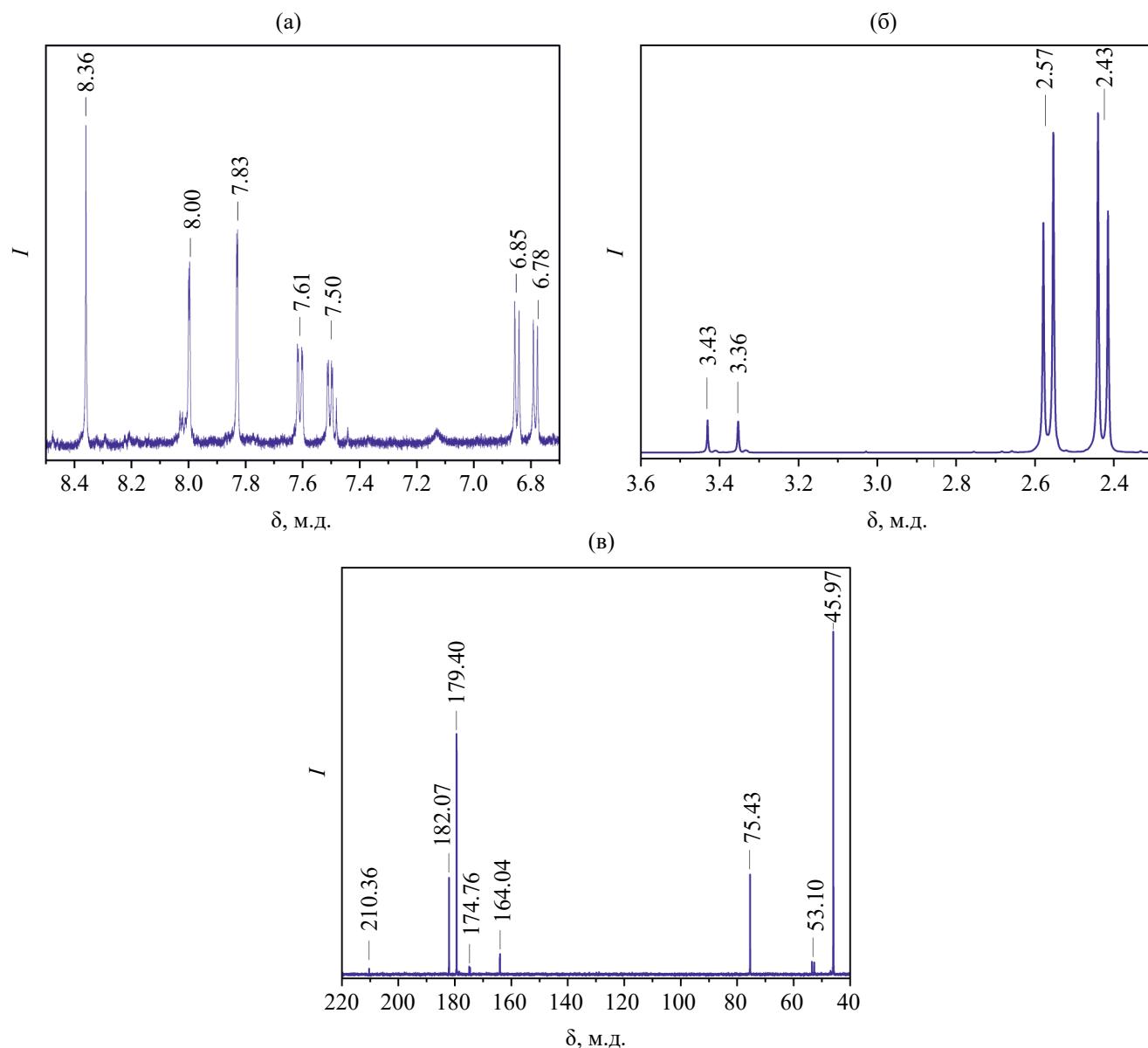


Рис. 10. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (а) и  $^{13}\text{C}$  (б) индигокармина до проведения фотокаталитической реакции.

133.79, 113.14, 153.41 м.д.). Сильно дезэкранированный сигнал при 188.80 м.д. относится к кетогруппе  $\text{C}=\text{O}$ , а при 122.59 м.д. – к связи  $\text{C}=\text{C}$ .

В спектре ЯМР раствора после проведения фотокаталитической реакции в условиях опыта 4 (табл. 1) представлены группы сигналов, относящиеся как к исходным веществам (индигокармину, цитрату натрия), так и к продуктам. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  отчетливо видны сигналы цитрат-ионов. Группа сигналов  $^1\text{H}$  7.83 (дублет), 7.61 (дублет дублетов), 6.85 (дублет), 8.36 (синглет) относится к исходному индигокармину (рис. 11а). Смещение химических

сдвигов относительно исходного раствора связано с изменением магнитной восприимчивости среды при добавлении цитрата натрия. Вторая группа сигналов при 8.00 (дублет), 7.50 (дублет дублетов) и 6.78 (дублет) соответствует 5-изатинсульфонату натрия [63]. Соотношение исходного индигокармина и 5-изатинсульфоновой кислоты составляет примерно 1 : 1. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 11б) видны также сигналы дублетов при 2.57 и 2.43 м.д. с  $J_{\text{H}-\text{H}} = 15.2$  Гц, на которых проявляется “эффект крыши”, что позволяет характеризовать эти сигналы как сильно связанный спиновую систему АВ, относящуюся



**Рис. 11.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (а, б) и  $^{13}\text{C}$  (в) индигокармина после проведения фотокаталитической реакции.

к метиленовой группе  $\text{CH}_2$  цитрата. Кроме того, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  проявляются сигналы  $\text{CH}_2$  ацетондикарбоновой кислоты, но ввиду ее небольшого количества в системе в спектре видно только по одной компоненте мультиплетов при 3.36 и 3.43 м.д. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 11в) содержит сигналы цитрат-ионов (182.06, 179.4, 75.42, 45.96 м.д.) и продукта их окисления – ацетондикарбоновой кислоты, которой соответствуют сигналы при 210.36, 175.0 и 53.0 м.д.

Таким образом, согласно данным ЯМР, промежуточным продуктом фотодеградации индигокармина является 5-изатинсульфоновая кислота, что наблюдалось и в работах [64, 65]. В дальнейшем она претерпевает деструкцию до

изатина [66] и через ряд промежуточных продуктов (бензойной, щавелевой, нитробензойной, дигидроксифумаровой, яблочной кислот) минерализуется до углекислого газа и воды [67, 68].

Присутствие ацетондикарбоновой кислоты в растворе после протекания фотокаталитической реакции свидетельствует об окислении цитрат-ионов в ходе процесса фотогенерированными дырками. Не исключено, что этот продукт образуется из радикала  $\text{Cit}^{2-} \cdot$  [69].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом анионообменного соосаждения ионов железа и меди с использованием сильноосновного анионита АВ-17-8 в OH-форме в

присутствии полисахарида декстрана-40 с последующим прокаливанием при 850°C получены магнитные наночастицы феррита меди(II) размером  $18.3 \pm 0.4$  нм. Определенное значение энергии их оптического перехода (2.37 эВ, 523 нм) (прямой переход) свидетельствует о возможности фотокаталитического применения полученных частиц.

Показано, что эффективность процесса фотокаталитической деградации красителя индигокармина на феррите меди(II) сильно зависит от состава используемого раствора. Наиболее эффективно (на 46% за 60 мин) он протекает в присутствии жертвенных агентов — гидрокарбоната и цитрата натрия, снижающих вероятность рекомбинации фотогенерированных дырок и электронов. Установлено, что масса феррита меди(II) в интервале 10–100 мг практически не влияет на скорость процесса, а линейное снижение концентрации индигокармина со временем указывает на псевдонулевой порядок реакции ( $k_{\text{как}} = 3.6 \times 10^{-7}$  (моль/(л мин)),  $T_{1/2} = 75.8 \pm 2.3$  мин), что характерно для photoхимических реакций.

Предложен механизм процесса фотокатализа с использованием феррита меди(II) в присутствии жертвенных агентов — цитрата, карбоната и гидрокарбоната натрия. Показано преобладающее влияние радикалов ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{Cit}^{2-}\bullet$ ,  $\text{CO}_3^{2-}\bullet$ ), образовавшихся в результате взаимодействия фотогенерированных дырок с жертвенными агентами, на окисление индигокармина по сравнению с его прямым взаимодействием с  $h^+$ , что связано с малым временем жизни и быстрой рекомбинацией фотогенерированных зарядов.

Методом ЯМР показано образование 5-изатинсульфоната натрия в качестве промежуточного продукта окисления индигокармина.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

В работе использовано оборудование ИХХТ СО РАН Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН и Центра коллективного пользования СФУ.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Отработка методики получения фотокаталитически активных наночастиц выполнена в рамках проекта № 22-13-00321 РНФ. Синтез наночастиц феррита меди(II), а также их изучение методами ПЭМ и РФА проведены в рамках реализации проекта госзадания FWES-2021-0014.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akita M., Ceroni P., Stephenson C.R., Masson G. // J. Org. Chem. 2023. V. 88. P. 6281. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.3c00812>
2. Prentice C., Martin A.E., Morrison J. et al. // Org. Biomol. Chem. 2023. V. 21. P. 3307. <https://doi.org/10.1039/D3OB00231D>
3. Huang Z., Luo N., Zhang C. et al. // Nat. Rev. Chem. 2022. V. 6. P. 197. <https://doi.org/10.1038/s41570-022-00359-9>
4. Krasilnikov V.N., Zhukov V.P., Pereleyaeva L.A. et al. // Phys. Solid State. 2013. V. 55. P. 1903. <https://doi.org/10.1134/S1063783413090199>
5. Kumar S.G., Rao K.S.R.K. // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 3306. <https://doi.org/10.1039/C4RA13299H>
6. Chen Y., Soler L., Cazorla C. et al. // Nat. Commun. 2023. V. 14. P. 6165. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-41976-2>
7. Kim S.P., Choi M.Y., Choi H.C. // Mater. Res. Bull. 2016. V. 74. P. 85. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.10.024>
8. Liu X., Zhai H., Wang P. et al. // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. P. 652. <https://doi.org/10.1039/C8CY02375A>
9. Al-Alotaibi A.L., Altamimi N., Howsawi E. et al. // J. Inorg. Organomet. Polym. 2021. V. 31. P. 2017. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-01939-w>
10. Sarkar N., Gadore V., Mishra S.R. et al. // J. Inorg. Organomet. Polym. 2024. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s10904-024-03132-1>
11. Basu M., Sinha A.K., Pradhan M. et al. // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. P. 6313. <https://doi.org/10.1021/es101323w>
12. Adinarayana D., Annapurna N., Mohan B.S., Douglas P. // Desalination and Water Treatment. 2024. V. 320. P. 100593. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100593>
13. Peng H.-J., Zheng P.-Q., Chao H.-Y. et al. // RSC Adv. 2020 V. 10. P. 551. <https://doi.org/10.1039/C9RA08801F>
14. Ciriminna R., Delisi R., Parrino F. et al. // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 7521. <https://doi.org/10.1039/C7CC04242F>
15. Nasri R., Larbi T., Khemir H. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2020. V. 119. P. 108113. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108113>
16. Wang L., Wang K., He T. et al. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2020. V. 8. P. 16048. <https://doi.org/10.1039/C3RA46079G>
17. Cao X., Chen Y., Jiao S. et al. // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 12366. <https://doi.org/10.1039/C4NR03729D>

18. Nikolić V.N., Vasić M.M., Kisić D. // *J. Solid State Chem.* 2019. V. 275. P. 187.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.04.007>
19. Ponhan W., Maensiri S. // *Solid State Sci.* 2009. V. 11. P. 479.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.06.019>
20. Xiao Z., Jin S., Wang X. et al. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 16598.  
<https://doi.org/10.1039/C2JM32869K>.
21. Teraoka Y., Shangguan W.F., Kagawa S. // *Catal. Surv. Jpn.* 1998. V. 2. P. 155.  
<https://doi.org/10.1163/156856700X00246>
22. Saikova S., Pavlikov A., Karpov D. et al. // *Materials.* 2023. V. 16. P. 2318.  
<https://doi.org/10.3390/ma1606231843>
23. Nemkova D.I., Saikova S.V., Krolikov A.E. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2024. V. 69. P. 1.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023623603069>
24. Yusmar A., Armitasari L., Suharyadi E. // *Mater. Today: Proceedings.* 2018. V. 5. P. 14955.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.04.037>
25. Sangeetha M., Ambika S., Madhan D. et al. // *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* 2024. V. 35. P. 368.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-024-12076-8>
26. Zhang Z., Cai W., Rong S. et al. // *Catalysts.* 2022. V. 12. P. 910.  
<https://doi.org/10.3390/catal12080910>
27. Sonu Sharma S., Dutta V. et al. // *Appl. Nanosci.* 2023. V. 13. P. 3693.  
<https://doi.org/10.1007/s13204-022-02500-y>
28. Amuthan T., Sanjeevi R., Kannan G.R., Sridevi A. // *Physica B: Condens. Matter.* 2022. V. 638. P. 413842.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.413842>
29. Li X., Shi C., Feng Z. et al. // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 946. P. 169467.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169467>
30. Dutta V., Sudhaik A., Khan A.A.P. et al. // *Mater. Res. Bull.* 2023. V. 164. P. 112238.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112238>
31. Keerthana S., Yuvakkumar R., Ravi G. et al. // *Environ. Res.* 2021. V. 200. P. 111528.  
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111528>
32. Kurenkova A.Y., Medvedeva T.B., Gromov N.V. et al. // *Catalysts.* 2021. V. 11. P. 870.  
<https://doi.org/10.3390/catal11070870>
33. Куренкова А.Ю. Фотокаталитическое получение водорода из водных растворов неорганических соединений и органических субстратов растительного происхождения под действием видимого света. Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2021. 124 с.
34. Soto-Arreola A., Huerta-Flores A.M., Mora-Hernández J.M. et al. // *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 2018. V. 357. P. 20.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.02.016>
35. Sathiyan K., Bar-Ziv R., Marks V. et al. // *Chem. A: Eur. J.* 2021. V. 27. P. 15936.  
<https://doi.org/10.1002/chem.202103040>
36. Ahmad H., Kamarudin S.K., Minggu L.J., Kassim M. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015. V. 43. P. 599.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.101>
37. Christoforidis K.C., Fornasiero P. // *Chem. Cat. Chem.* 2017. V. 9. P. 1523.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.201601659>
38. Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелейева М.В. Реакционно-ионообменные процессы извлечения цветных металлов и синтеза дисперсных материалов. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2018. 198 с.
39. Aphalo P.J., Albert A., Björn L.O. et al. Beyond the Visible: A handbook of best practice in plant UV photobiology. Helsinki: University of Helsinki, Division of Plant Biology, 2012. 174 p.
40. Saikova S.V., Trofimova T.V., Pavlikov A.Y., Samoilova A.S. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 291.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620030110>
41. Finch G.I., Sinha A.P.B., Sinha K.P. // *Proc. Royal Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 1957. V. 242. P. 28.  
<https://doi.org/10.1098/rspa.1957.0151>
42. Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Maschenko M.S. et al. // *Crystallogr. Rep.* 2013. V. 58. P. 710.
43. Makuła P., Pacia M., Macyk W. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. V. 9. P. 6814.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>
44. Василевский А.М., Коноплев Г.А., Панов М.Ф. // Оптико-физические методы исследований: Методические указания к лабораторным работам. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2011. 56 с.
45. Zander J., Fink M.F., Attia M. et al. // *Sustain. Energy Fuels.* 2024. V. 8. P. 4848.  
<https://doi.org/10.1039/D4SE00968A>
46. Uddin M.R., Khan M.R., Rahman M.W. et al. // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2015. V. 116. P. 589.  
<https://doi.org/10.1007/s11144-015-0911-7>
47. Lu C., Bao Z., Qin C. et al. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 110155.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA23970F>
48. Krieger W., Bayraktar E., Mierka O. et al. // *AIChE J.* 2020. V. 66. P. e16953.  
<https://doi.org/10.1002/aic.1695>
49. Manjunatha J.G.G. // *J. Food. Drug. Anal.* 2018. V. 26. P. 292.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfda.2017.05.002>
50. Braz S., Justino L.L.G., Ramos M.L., Fausto R. // *Molecules.* 2024. V. 29. P. 3223.  
<https://doi.org/10.3390/molecules29133223>
51. Tavallali H., Deilamy-Rad G., Moaddeli A., Asghari K. // *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2017. V. 183. P. 319.  
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.04.050>
52. Mudunkotuwa I.A., Grassian V.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 14986.  
<https://doi.org/10.1021/ja106091q>
53. Field T.B., McCourt J.L., McBryde W.A.E. // *Can. J. Chem.* 1974. V. 52. P. 3119.  
<https://doi.org/10.1139/v74-458>

54. Dheyab M.A., Aziz A.A., Jameel M.S. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 10793. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67869-8>
55. Goodarzi A., Sahoo Y., Swihart M.T. et al. // MRS Online Proc. Library. 2003. V. 789. P. 23. <https://doi.org/10.1557/PROC-789-N6.6>
56. Quici N., Morgada M.E., Gettar R.T. et al. // Appl. Catal. B. 2007. V. 71. P. 117. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.09.001>
57. Liu Y., He X., Duan X. et al. // Chem. Eng. J. 2015. V. 276. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.048>
58. Tomina E.V., Sladkopevtsev B.V., Tien N.A. et al. // Inorg. Mater. 2023. V. 59. P. 1363. <https://doi.org/10.1134/S0020168523130010>
59. Томина Е., Куркин Н., Конкина Д. // Экология и промышленность России. 2022. Т. 26. С. 17. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2022-5-17-21>
60. Meichtry J.M., Quici N., Mailhot G., Litter M.I. // Appl. Catal. B: Environ. 2011. V. 102. P. 555. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.12.038>
61. Haleem A., Ullah M., Shah A. et al. // Water. 2024. V. 16. P. 1588. <https://doi.org/10.3390/w16111588>
62. Yang D., Ni X., Chen W., Weng Z. // J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 2008. V. 195. P. 323. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.10.020>
63. Cano M., Solis M., Diaz J. et al. // African J. Biotech. 2011. V. 10. P. 12224.
64. Ramos R.O., Albuquerque M.V.C. Lopes W.S. et al. // J. Water Process. Eng. 2020. V. 37. P. 101535. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101535>
65. Hernández-Gordillo A., Rodríguez-González V., Oros-Ruiz S. // Catalysis Today. 2016. V. 266. P. 27. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.001>
66. Crema A.P.S. Piazza Borges L.D., Micke G.A. et al. // Chemosphere. 2019. V. 244. P. 125502. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125502>
67. Terres J., Battisti R., Andreaus J. et al. // Biocatal. Biotransform. 2014. V. 32. P. 64. <https://doi.org/10.3109/10242422.2013.873416>
68. Vautier M., Guillard C., Herrmann J. M. // J. Catal. 2001. V. 201. P. 46. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3232>
69. Jefferson W.A., Hu C. Song D // ACS Omega. 2017. V. 2. P. 6728. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00321>

## COPPER FERRITE NANOPARTICLES: SYNTHESIS AND STUDY OF THEIR PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

A. Y. Pavlikov<sup>a,\*</sup>, S. V. Saikova<sup>a, b</sup>, D. V. Karpov<sup>a, b</sup>, T. Y. Ivanenko<sup>b</sup>, D. I. Nemkova<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia

<sup>b</sup>Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Krasnoyarsk Scientific Center (Federal Research Center), Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

\*e-mail: apavlikov98@mail.ru

Magnetic copper ferrite (II) nanoparticles are promising materials for biomedical, electronic and photocatalytic applications. In this work, homogeneous spherical CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with a size of 18.3 ± 0.4 nm and a band gap width of 2.37 eV were obtained by anion-exchange resin precipitation using AV-17-8 in OH form in the presence of dextran-40. The photocatalytic activity of the obtained material was studied on the example of photodegradation of a widely used anionic dye – indigo carmine in the presence of sacrificial reagents: sodium citrate, carbonate and hydrocarbonate, hydrogen peroxide. The effectiveness of the joint application of electron donors - sodium hydrocarbonate and citrate – in reducing the probability of recombination of photogenerated holes and electrons has been demonstrated. The kinetic parameters of the process were determined (pseudo-zero order,  $k_{app.} = 3.6 \times 10^{-7}$  mol/(l × min),  $T_{1/2} = 75.8 \pm 2.3$  min) and its mechanism was elucidated. The intermediates of the photocatalytic oxidation of indigocarmine were determined by NMR.

**Keywords:** copper ferrite (II); photocatalysis, anion-exchange resin precipitation, magnetic nanoparticles