

УДК 535.3:666.11.002.3

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОРИСТОГО СТЕКЛА ОКСИДОМ
ЦИНКА НА ЕГО ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

© 2024 г. Саратовский А. С.^{1,2}, Гирсова М. А.¹, Анфимова И. Н.¹,
Москалёв А. В.², Мотайло Е. С.², Антропова Т. В.¹

¹Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет),
190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: saratovskija@inbox.ru

Поступила в редакцию 30.09.2023

После доработки 20.11.2023

Принята к публикации 24.11.2023

Разработана методика, и синтезированы наночастицы ZnO в пористых стеклах. Синтез проведен путем пропитки силикатных пористых стекол в водном растворе нитрата цинка и его последующего термоллиза. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства синтезированных композитов. Изучена способность наночастиц ZnO, сформированных в пористом стекле, к выработке активных форм кислорода при УФ-облучении.

Ключевые слова: пористое стекло, ZnO, синглетный кислород, спектрально-люминесцентные свойства

DOI: 10.31857/S0132665124010067, **EDN:** SHLDQ

ВВЕДЕНИЕ

Изучению оксида цинка посвящено множество работ [1–7]. Наночастицы оксида цинка находят применение в приборостроении, для создания волоконно-оптических сенсоров [7], в медицине, для создания иммуносенсоров [8], применяются для решения экологических вопросов [9]. Большой интерес вызывают его высокие фотокаталитические и бактерицидные свойства [1, 2]. Известно, что важную роль в фотокаталитических процессах и антибактериальной активности материалов играют химически активные соединения кислорода (reactive oxygen species, ROS) [9–15]. Фотокаталитические процессы протекают на поверхности полупроводниковых материалов, поэтому увеличение удельной поверхности способствует усилению фотокаталитических и бактерицидных свойств этих материалов. Например, в [15] было показано, что увеличение удельной площади поверхности композитов системы ZnO-SnO₂-Ag(AgCl) приводит к усилению антибактериального эффекта и увеличению выработки синглетного кислорода. Это было достигнуто путем уменьшения размеров наночастиц оксида цинка за счет добавок, контролирующих рост наночастиц. Похожего эффекта можно добиться при применении пористых матриц, ограничивающих рост наночастиц внутри порового пространства. Известны различные мембраны, содержащие наночастицы,

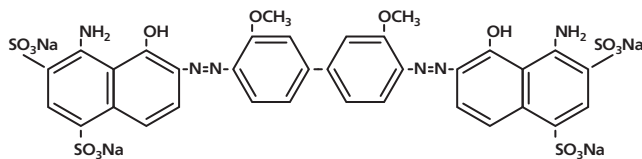


Рис. 1. Структура молекулы красителя Chicago Sky Blue.

создаваемые для очистки воды [16, 17]. Одним из известных типов таких матриц является силикатное пористое стекло [18], обладающее развитой пористой структурой, термостабильностью и химической устойчивостью.

Целью настоящей работы являлись синтез нанокompозитов на основе пористых стекол, содержащих наночастицы ZnO, и исследование их фотокаталитической активности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве матрицы для композита использовалось пористое стекло, обладающее общей пористостью 59%, удельной поверхностью пор $73 \text{ м}^2/\text{г}$ и имеющее средний диаметр пор 25 нм [19] в виде плоскопараллельных полированных пластин толщиной 1 мм.

Модификацию пористого стекла наночастицами оксида цинка проводили методом его пропитки водным раствором нитрата цинка (реактив $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ марки ХЧ). После пропитки образцы подвергали двухстадийной термообработке в электрической печи в воздушной атмосфере (нагрев образца до 550°C с последующей изотермической выдержкой в течение 2 ч). Такой режим термообработки обеспечивает полное разложение нитрата цинка с образованием ZnO и удаление газообразных продуктов.

Для изучения фазового и элементного состава синтезированных композитов применяли метод рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV, Япония) и метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) (сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA3, Чехия).

Для исследования фотокаталитической активности синтезированного композита «пористое стекло — ZnO» была использована стандартная методика по обесцвечиванию водного раствора красителя Chicago Sky Blue (CSB) (Sigma Aldrich), ранее использовавшегося нами как модель загрязняющего вещества в воде в [9, 20]. Этот краситель широко применяется на практике и использовался в [21–23] в качестве модельного органического соединения для оценки фотокаталитических свойств

Таблица 1. Элементный состав композита «пористое стекло — ZnO»

Элемент	Вес. %	Атом. %	Оксид	Вес. %	Сигма вес. % оксида
O	56.34	67.35			
Na	0.68	0.56	Na_2O	0.95	0.05
Si	35.73	24.33	SiO_2	80.88	1.61
Zn	3.43	1.00	ZnO	4.57	0.10

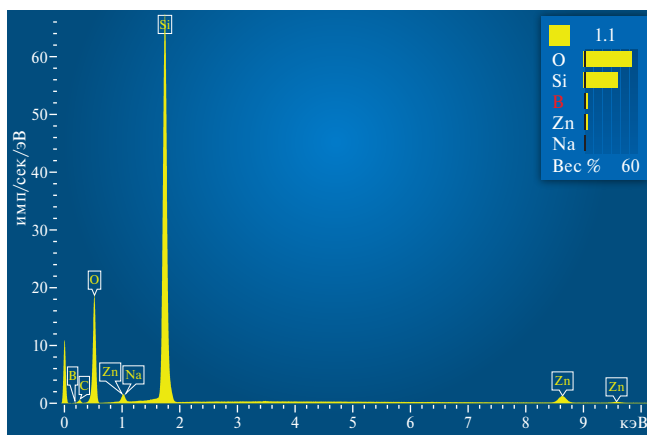


Рис. 2. ЭДС-спектр порошка пористого стекла, модифицированного ZnO.

различных материалов. Структура молекулы красителя приведена в [24] и показана на рис. 1. Молекулярный вес этого красителя составляет 992.8.

Образец в форме пластины помещали в кварцевую кювету с раствором красителя и подвергали облучению УФ-лампой с длиной волны излучения 365 нм. Плотность мощности УФ-излучения составляла 0.26 Вт/см². Длительность облучения составляла 60 мин. Фотокаталитическую активность оценивали по спектрам поглощения растворов красителя после облучения в сопоставлении с растворами без композитов. Спектры поглощения были измерены в диапазоне длин волн 200–800 нм на спектрофотометре СФ-2000 (ООО «ОКБ Спектр», Россия).

Для изучения фотокаталитических свойств композитов по выработке синглетного кислорода использовали установку, аналогичную описанной в [12]. Спектр

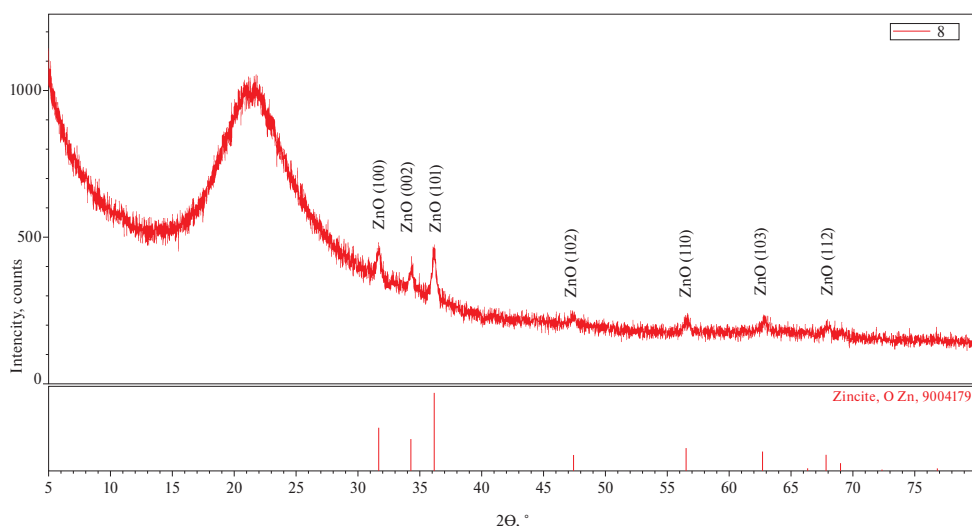


Рис. 3. Дифрактограмма пористого стекла, модифицированного ZnO.

фотolumинесценции композита «пористое стекло — ZnO» снимали при возбуждении светом с длиной волны 370 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения элементного состава основных компонентов синтезированного композита методом энергодисперсионного анализа приведены на рис. 2 и в табл. 1. На ЭДС-спектре (рис. 2) хорошо видны пики Si, O, Na, Zn. Эти данные подтверждают наличие ZnO и позволяют количественно оценить его содержание в композите (табл. 1).

На рис. 3 представлены данные рентгенофазового анализа композита «пористое стекло — ZnO». На приведенной дифрактограмме видны пики кристаллов, сформированных из наночастиц ZnO, имеющих структуру цинкита (JCPDS-9004179). Таким образом, показано, что использованный метод модификации пористого стекла путем пропитки раствором нитрата цинка с последующей термообработкой позволяет сформировать в пористом стекле микрокристаллические наночастицы ZnO.

При исследовании фотокаталитической активности синтезированных композитов было установлено отсутствие влияния УФ-облучения на поглощение раствора красителя без композита (рис. 4). Незначительные изменения в области максимума (618 нм) находятся в пределах погрешности измерения.

Рис. 5 демонстрирует влияние УФ-облучения на раствор исходного свежеприготовленного красителя (1), раствор красителя с композитом «пористое стекло — ZnO» после УФ-облучения в течение 60 мин (2), раствор красителя до УФ-облучения после 6 суток выдержки в нем композита «пористое стекло — ZnO» (в темноте при комнатной температуре) (3), раствор красителя после 6 суток выдержки в нем композита «пористое стекло — ZnO» и последующего УФ-облучения в течение 60 мин (4).

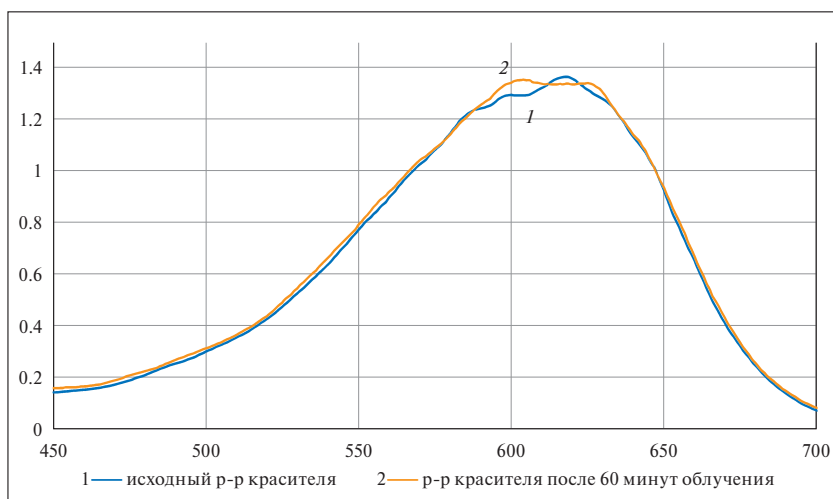


Рис. 4. Спектры поглощения (1) исходного свежеприготовленного раствора красителя и (2) раствора красителя после УФ-облучения в течение 60 мин.

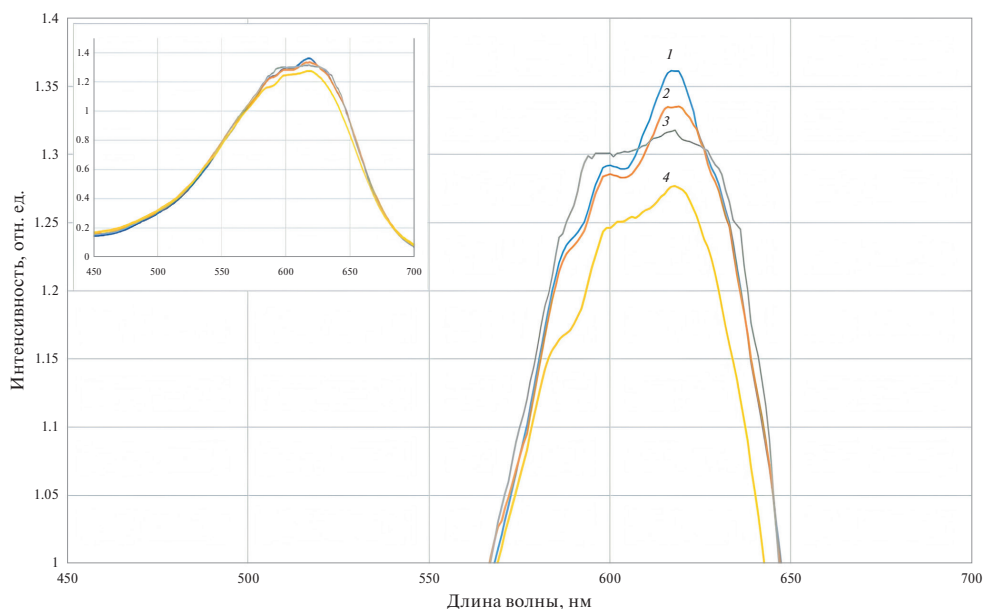


Рис. 5. Спектры поглощения (1) исходного свежеприготовленного раствора красителя, (2) раствора красителя с композитом «пористое стекло — ZnO» после УФ-облучения в течение 60 минут, (3) раствора красителя до УФ-облучения после 6 суток выдержки в нем композита «пористое стекло — ZnO», (4) раствор красителя после 6 суток выдержки в нем композита «пористое стекло — ZnO» и последующего УФ-облучения в течение 60 мин.

Отмечается уменьшение интенсивности пика максимума поглощения при 618 нм для растворов с композитом «пористое стекло — ZnO», подвергшихся УФ-облучению (рис. 5, спектры 2, 4), по сравнению с исходным раствором красителя (рис. 5, спектр 1), причем тем в большей степени, чем более длительной была выдержка композита в растворе красителя до облучения. Наблюдаемое снижение поглощения раствора красителя при УФ-облучении композита с наночастицами ZnO обусловлено деградацией красителя под воздействием образующегося синглетного кислорода [20]. Следует отметить, что выдержка композита в растворе красителя в течение 6 суток (рис. 5, спектр 3) приводит к небольшому снижению интенсивности пика максимума поглощения раствора и без УФ-облучения, что может быть связано с частичной адсорбцией красителя композитом на основе пористого стекла. Видно, что предварительная более длительная выдержка пористого стекла, модифицированного ZnO, в растворе красителя и последующее УФ-облучение (рис. 5, спектр 4) приводят к существенно большему уменьшению интенсивности пика максимума поглощения (рис. 5, спектр 2). Это может быть обусловлено тем, что при более длительном нахождении образца пористого стекла в растворе (в течение 6 суток по сравнению с выдержкой в течение 60 мин) часть молекул красителя проникает в поры и впоследствии разлагается выделяемыми ZnO при УФ-облучении активными формами кислорода не только на поверхности образца, но и в поровом пространстве. Общий вид спектров приведен на врезке рис. 5.

Отметим, что в спектрах фотолюминесценции композита «пористое стекло — ZnO» при возбуждении светом с длиной волны 370 нм наблюдалась полоса с максимумом $\lambda \sim 1270$ нм, характерная для синглетного кислорода [5–7]. Относительно

слабая интенсивность пика, характерного для синглетного кислорода, может быть обусловлена тушением люминесценции силикатным пористым стеклом, например, за счет присутствия примеси ОН-групп.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что метод пропитки пористого стекла водным раствором нитрата цинка с последующим термолизом позволяет сформировать в пористом стекле микрокристаллические наночастицы ZnO. Матрица пористого стекла играет роль стабилизатора роста наночастиц. Полученный композиционный материал обладает способностью генерировать активные формы кислорода, в частности синглетный кислород, что делает его пригодным для решения ряда экологических проблем.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eystropiev S. K., Karavaeva A.V., Dukelskii K.V., Kiselev V.M., Eystropyev K.S., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V.* Transparent bactericidal coatings based on zinc and cerium oxides // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 16. P. 14504–14510.
2. *Eystropiev S.K., Dukelskii K.V., Karavaeva A.V., Vasilyev V.N., Kolobkova E.V., Nikonorov N.V., Eystropyev K.S.* Transparent bactericidal ZnO nanocoatings // *J. Mater. Sci.: Mater. in Medicine.* 2017. V. 28. № 7. Article 102.
3. *Thongrom B., Amornpitoksuk P., Suwanboon S., Baltusatis J.* Photocatalytic degradation of dye by Ag/ZnO prepared by reduction of Tollen's reagent and the ecotoxicity of degraded products // *Korean J. Chem. Eng.* 2014. V. 31. № 4. P. 587–592.
4. *Boltenkov I.S., Kolobkova E.V., Eystropiev S.K.* Synthesis and characterization of transparent photocatalytic ZnO-Sm₂O₃ and ZnO-Er₂O₃ coatings // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* 2018. V. 367. P. 458–464.
5. *Padmavathy N., Vijayaraghavan R.* Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles-an antimicrobial study // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2008. V. 9. № 3. Article 035004.
6. *Chen T.-P., Chang S.-P., Hung F.-Y., Chang S.-J., Hu Z.-S., Chen. K.-J.* Simple fabrication process for 2D ZnO nanowalls and their potential application as a methane sensor // *Sensors.* 2013. V. 13. № 3. P. 3941–3950.
7. *Хомутичкина Л.Л., Мешковский И.К., Евстропьев С.К., Литвинов М.Ю., Быков Е.П., Плясов С.А.* Методика оптического детектирования метана волоконно-оптическим сенсором при применении фотокаталитического нанокompозита ZnO-SnO₂-Fe₂O₃ // *Опт. и спектр.* 2023. Т. 131. № 3. С. 427–432.
8. *Patella B., Moukri N., Regalbutto G., Cipollina C., Pace E., Di Vincenzo S., Aiello G., O'Riordan A., Inguanta R.* Electrochemical Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures on Flexible Substrate and Application as an Electrochemical Immunoglobulin-G Immunosensor // *Materials.* 2022. V. 15. Article 713.

9. *Саратовский А.С., Булыга Д.В., Евстропьев С.К., Антропова Т.В.* Адсорбционная и фотокаталитическая активность композита «Пористое стекло-ZnO-Ag» и нанопорошка ZnO-Ag // *Физика и химия стекла.* 2022. Т. 48. № 1. С. 16–26.
10. *Krasnovsky A.A., Ambartzumian R.V.* Tetracene oxygenation caused by infrared excitation of molecular oxygen in air-saturated solutions: the photoreaction action spectrum and spectroscopic parameters of the $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ transition in oxygen molecules // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 400. № 4–6. P. 531–535.
11. *Toshihiro D., Yoshio N.* Formation and behavior of singlet molecular oxygen in TiO₂ photocatalysis studied by detection of near-infrared phosphorescence // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. № 11. P. 4420–4424.
12. *Киселев В.М., Кисляков И.М., Бурчинов А.Н.* Генерация синглетного кислорода на поверхности оксидов металлов // *Опт. и спектр.* 2016. Т. 120. № 4. С. 545–555.
13. *Santiago-Gonzalez B., Monguzzi A., Caputo M., Villa C., Prato M., Santambrogio C., Torrente Y., Meinardi F., Brovelli S.* Metal nanoclusters with synergistically engineered optical and buffering activity of Intracellular reactive oxygen species by compositional and supramolecular design // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. Article 5976.
14. *Киселев В.М., Евстропьев С.К., Стародубцев А.М.* Фотокаталитическая деградация и сорбция метиленового синего на поверхности оксидов металлов в водном растворе красителя // *Опт. и спектр.* 2017. Т. 123. № 5. С. 798–805.
15. *Волынкин В.М., Данилович Д. П., Евстропьев С.К., Дукельский К.В., Сенчик К.Ю., Садовничий Р.В., Киселев В.М., Багров И.В., Саратовский А.С., Никоноров Н.В., Безбородкин П.В.* Синтез и исследование структуры и свойств фотоактивных ZnO-SnO₂-Ag(AgCl) наноматериалов для медицины и экологических приложений // *Опт. и спектр.* 2021. Т. 129. № 5. С. 642–649.
16. *Патент RU178126 «Биоактивная мембрана фильтра осмотического действия для водоподготовки»* / Цыганова Т.А., Рахимова О.В., Шевченко Д.С., Антропова Т.В.; заявитель и патентообладатель ИХС РАН — № 2017145414; заявл. 22.12.2017; опубл. 23.03.2018. Бюл. № 9.
17. *Патент RU2756552 «Способ получения биоактивной мембраны фильтра осмотического действия для водоподготовки»* / Цыганова Т.А., Рахимова О.В.; заявители и патентообладатели ИХС РАН и СПбГЭТУ «ЛЭТИ» — № 2020126848; заявл. 10.08.2020; опубл. 01.10.2021. Бюл. № 28.
18. *Kreisberg V.A., Antropova T.V.* Changing the relation between micro- and mesoporosity in porous glasses: the effect of different factors // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2014. V. 190. P. 128–138.
19. *Kuznetsova A.S., Ermakova L.E., Anfimova I.N., Antropova T.V.* Electrokinetic Characteristics of Bismuth-Containing Materials Based on Porous Glasses // *Glass Physics and Chemistry.* 2020. V. 46. № 4. P. 290–297.
20. *Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., Саратовский А.С.* Фотодеструкция поливинилпирролидона в водных растворах нитратов металлов // *Опт. и спектр.* 2020. Т. 128. № 11. С. 1740–1746.
21. *Volkova N.A., Evstrop'ev S.K., Istomina O.V., Kolobkova E.V.* Photolysis of diazo dye in aqueous solutions of metal nitrates // *Opt. spectr.* 2018. V. 124. № 4. P. 489–493.
22. *Evstropiev S.K., Lesnykh L.V., Karavaeva A.V., Nikonov N.V., Oreshkina K.V., Mironov L. Yu., Maslennikov S. Yu., Kolobkova E.V., Vasilyev V.N., Bagrov I.V.* Intensification of photodecomposition of organics contaminations by nanostructured ZnO-SnO₂ coatings prepared by polymer-salt method // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* 2019. V. 142. Article 107587.
23. *Mohamed R.M., Mkhallid I.A., Al-Thabaiti S.A., Mokhtar M.* Nano Cu metal doped on TiO₂-SiO₂ nanoparticle catalysts in photocatalytic degradation of direct blue dye // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. V. 13. № 7. P. 4975–4980.
24. *Abbott L.C., Batchelor S.N., Jansen L., Oakes J., Smith J.R.L., Moore J.N.* Spectroscopic studies of Direct Blue 1 in solution and on cellulose surfaces: effects of environment on a bis-azo dye // *New Journal of Chemistry.* 2004. V. 28. № 7. P. 815–821.