

УДК666.189.242 + 661.847.2: 535.343.32: [535.31] + 544.526

ФОТОГЕНЕРАЦИЯ КИСЛОРОДА КОМПОЗИТОМ “ПОРИСТОЕ СТЕКЛО – ZnO” В ВОДНЫХ СРЕДАХ ПРИ УФ ОБЛУЧЕНИИ

© 2024 Саратовский А. С.^{1, 2, 3, *}, Гирсова М. А.¹, Сенчик К. Ю.⁴,
Змитриченко Ю. Г.⁴, Куриленко Л. Н.¹, Антропова Т. В.¹

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

*e-mail: saratovskija@inbox.ru

²Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский просп., 24–26/49

³Университет ИТМО, Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский просп., д. 49

⁴ФГБУ “НМИЦ онкологии им. Н. Н. Петрова” Минздрава России,
Россия, 197758, Санкт-Петербург, пос. Песочный, Ленинградская ул., 68

Поступила в редакцию 24.04.24

После доработки 4.06.24

Принята к публикации 9.07.24

Приведены результаты исследования влияния толщины пластин пористого стекла, модифицированного оксидом цинка, на его фотокаталитические свойства и способность к фотогенерации кислорода в водных средах.

Ключевые слова: пористое стекло, оксид цинка, фотокатализ, кислород, спектроскопия.

DOI: 10.31857/S0132665124030062, **EDN:** PNJECM

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение пресной воды, используемой как в бытовых, так и в промышленных целях, в результате антропогенной деятельности становится серьезной угрозой в последние десятилетия [1, 2]. К основным типам загрязнителей воды можно отнести органические загрязнители, такие как углеводороды, различные красители, фармацевтические препараты и т.д., биологические загрязнители, представленные различными микроорганизмами, и неорганические загрязнители, такие как тяжелые металлы [3–6]. Известно, что фотокатализ позволяет эффективно решать экологические проблемы, связанные с загрязнением сточных вод в результате деятельности человека [7, 8]. Материалы на основе ZnO являются одними из наиболее эффективных оксидных фотокатализаторов и твердых бактерицидных материалов [9–11], могут очищать воду от бактерий [12].

Известно, что увеличение удельной площади поверхности фотокатализатора приводит к улучшению его фотокаталитических свойств. Одним из путей увеличения площади поверхности оксида цинка является введение его в пористую матрицу, например, формирование ZnO в пористом стекле (ПС) путем его пропитки в растворе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с последующим термолизом нитрата цинка [13, 14].

Использование пористых матриц, модифицированных соединениями с бактерицидными и фотокаталитическими свойствами, в том числе, оксидом цинка, позволяет успешно разлагать органические загрязнители [14–17]. Сами пористые стекла могут выступать в качестве мембран, адсорбирующих различные загрязнители, например, органические красители [18].

Известно, что в ходе фотокаталитических процессов в водных средах с применением оксидов металлов происходит фотогенерация активных форм кислорода, [19, 20], что обуславливает бактерицидные свойства получаемых наноматериалов [21].

В то же время, кислород и различные кислород-содержащие активные формы (ОН radicals, H_2O_2 , atomic H_3O^+ и др.) образуются в результате диссоциации воды при УФ воздействии и в отсутствии фотокатализаторов (см. обзор в [22]).

Целью настоящей работы являлся синтез нанокомпозитов на основе пористых стекол в виде пластин разной толщины, содержащих наночастицы ZnO, и исследование их фотокаталитической активности и способности к фотогенерации кислорода в водных средах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве матрицы для композита было выбрано высококремнеземное мезопористое стекло, обладающее общей пористостью 59%, удельной поверхностью пор $73 \text{ м}^2/\text{г}$ и имеющее средний диаметр пор 25 нм в виде плоскопараллельных полированных пластин толщиной 1.0 мм и 1.5 мм.

Модификацию пористого стекла наночастицами оксида цинка проводили по методике, использованной нами ранее и подробно описанной в [14].

В табл. 1 приведены результаты химического анализа синтезированных композитов в пересчете на оксиды элементов. Содержание цинка, натрия, калия в композитах было определено методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре iCE3000 (Thermo Fisher Scientific, США). Стандартное квадратичное отклонение составляло 0.1–0.4%. Количество B_2O_3 определяли потенциометрическим титрованием маннитоборной кислоты. Погрешность аналитического определения концентрации бора не превышала ± 2 отн. %.

По данным рентгенофазового анализа, в синтезированных композитах присутствует микрокристаллическая фаза, сформированная из наночастиц ZnO, имеющих структуру цинкита (JCPDS-9004179) [14].

Для исследования фотокаталитической активности синтезированных композитов «пористое стекло – ZnO» была использована стандартная методика по обесцвечиванию водного раствора красителя Chicago Sky Blue 6B (CSB) (Sigma Aldrich, США), использующегося как модель загрязняющего вещества в воде [10,

Таблица 1. Результаты химического анализа синтезированных композитов.

Толщина образца, мм	Содержание компонентов, мас. %			
	Na_2O	K_2O	B_2O_3	ZnO
1.0	0.23	0.02	3.90	4.02
1.5	0.20	0.37	не определяли	3.83

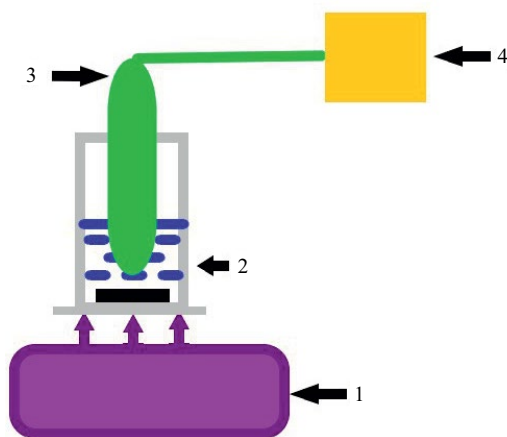


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки для определения степени насыщения воды кислородом: 1 – ртутная лампа; 2 – емкость из кварцевого стекла с раствором; 3 – датчик кислорода ДК-409; 4 – регистрирующий прибор – анализатор растворенного кислорода МАРК-409; 5 – образец.

23, 24], включающая измерение спектров поглощения раствора CSB после УФ облучения. Данный краситель (молекулярная формула $C_{34}H_{24}N_6Na_4O_{16}S_4$) известен и применяется на практике в качестве модельного органического соединения для оценки фотокаталитических свойств различных материалов [24, 25]. Структура молекулы красителя приведена в [14]. Для облучения растворов использовали УФ лампу с длиной волны излучения 365 нм. Длительность УФ облучения составляла 30 минут. Измерение оптической плотности растворов производили с помощью спектрофотомера Perkin Elmer Lambda 900 (США).

Для изучения процесса фотогенерации кислорода синтезированным компози- том в воде была использована оригинальная экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 1.

Образцы композитов на основе пористых стекол помещали в стакан, изготов- ленный из кварцевого стекла. Затем в стакан приливали одинаковое количество дистиллированной воды, равное 10 мл, после чего образцы подвергали УФ об- лучению ($\lambda = 254$ нм) в течение 30 мин. Содержание кислорода в воде измеряли с помощью кислородного датчика ДК-409 (Россия). Полученные данные реги- стрировали с помощью анализатора растворенного кислорода МАРК-409 (Рос- сия). Сравнение исследуемых образцов проводили по степени насыщения воды кислородом, о которой судили по коэффициенту растворенного кислорода (КРК) в воде. Погрешность измерения КРК не превышала ± 5 отн. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 а, б представлены спектры оптической плотности растворов краси- теля CSB во всем исследованном спектральном диапазоне 200–800 нм (рис. 2 а) и в диапазоне (570–640 нм) (рис. 2 б): исходного раствора красителя до УФ об- лучения (рис. 2 б, спектр 1) и после облучения (рис. 2 б, спектр 2); а также рас- творов красителя после УФ облучения, контактировавших с пустым пористым стеклом толщиной 1.5 мм (рис. 2 б, спектр 3), с композитом «ПС–ZnO» на основе

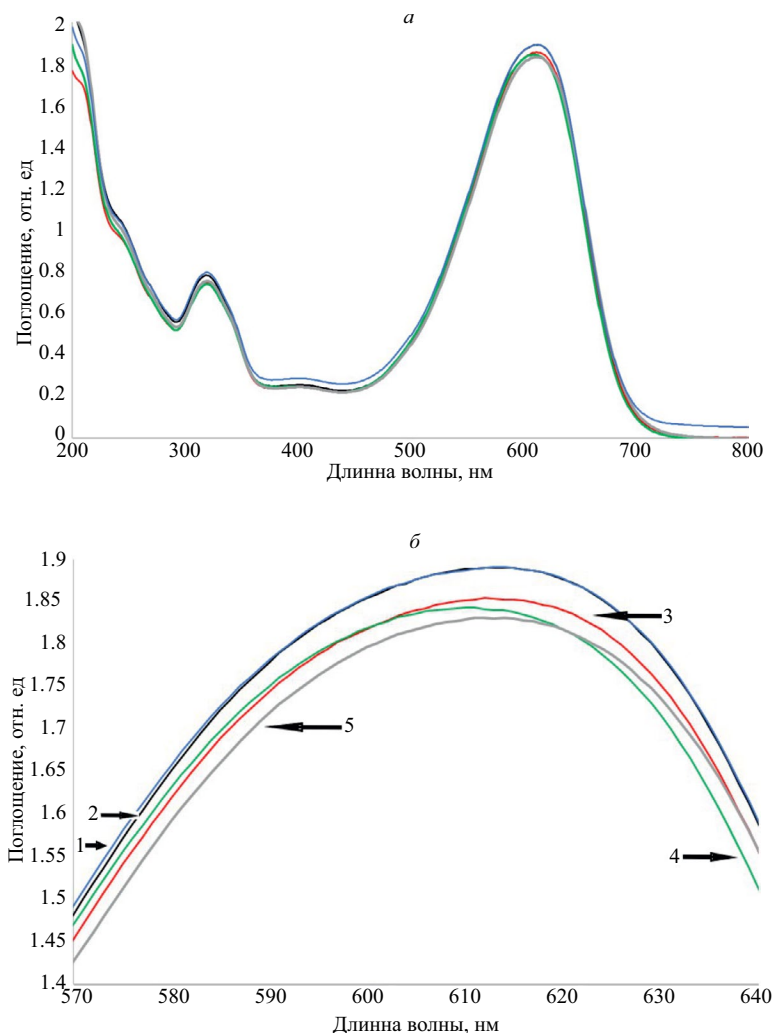


Рисунок 2. Спектры оптической плотности растворов красителя CSB во всем исследованном спектральном диапазоне (а) и в диапазоне (570–640 нм) (б): исходного раствора красителя до УФ облучения (1) и после облучения (2); растворов красителя после УФ облучения, контактировавших с пустым пористым стеклом толщиной 1.5 мм (3), с композитом «ПС – ZnO» на основе ПС-матрицы толщиной 1.0 мм (4) и толщиной 1.5 мм (5).

ПС-матрицы толщиной 1.0 мм (рис. 2 б, спектр 4) и толщиной 1.5 мм (рис. 2 б, спектр 5).

Видно, что спектры поглощения растворов чистого красителя до УФ облучения (спектр 1) и после облучения (спектр 2) практически полностью совпадают, что свидетельствует об отсутствии влияния УФ облучения на форму спектра поглощения самого красителя. Часть красителя была адсорбирована пористым стеклом. Об этом свидетельствует уменьшение интенсивности пика при максимуме поглощения на спектре раствора CSB, контактировавшего с пустым пористым стеклом, немодифицированным оксидом цинка (спектр 3). Образцы пористого

Таблица 2. Содержание кислорода в дистиллированной воде без образцов и с образцами пористого стекла или композитов при УФ облучении.

Длительность УФ облучения t, с	Коэффициент растворенного кислорода (КРК) в воде, мг/дм ³			
	Дистиллированная вода	Вода с пористым стеклом	Вода с композитом	
		Толщина образца, мм		
		1.5	1.0	1.5
0	5,77	6,25	6,21	6,23
10	5,77	6,25	6,23	6,23
20	5,77	6,25	6,31	6,23
40	5,77	6,25	6,34	6,23
60	5,77	6,25	6,36	6,24
120	5,79	6,28	6,40	6,31
300	6,14	6,48	6,60	6,80
600	6,67	6,81	7,34	7,50
900	7,09	7,16	7,94	7,87
1200	7,40	7,47	8,32	8,03
1800	7,95	7,93	8,66	8,25

стекла, модифицированные оксидом цинка и имеющие разную толщину (спектры 4 и 5), оказали схожее влияние на поглощение контактировавших с ними растворов красителя, что проявилось в близких значениях максимумов интенсивности в области ~ 618 нм. Однако пик, соответствующий образцу пористого стекла толщиной 1.5 мм (спектр 5), имеет несколько меньшую интенсивность относительно образца пористого стекла толщиной 1.0 мм в спектральной области, близкой к указанной длине волны.

В табл. 2 представлены результаты определения содержания кислорода в дистиллированной воде и в воде с помещенными в нее образцами пористого стекла или композитов под действием УФ излучения. Видно, что показатель насыщения кислородом воды (КРК), не содержащей образцов, при $t \leq 10$ мин отстает от значений КРК, характерных для воды с образцами, а при более длительном УФ облучении становится примерно равным значению КРК воды с пустым пористым стеклом, не содержащим модифицирующих добавок, вплоть до окончания эксперимента ($t = 30$ мин). В свою очередь, эти значения меньше, чем КРК воды с образцами пористого стекла, модифицированного оксидом цинка.

Обращает на себя внимание тот факт, что в начале эксперимента ($t \leq 2$ мин) значения КРК воды с образцами практически не зависят от присутствия ZnO в пористом стекле. Весьма вероятно, что повышение КРК воды в присутствии не модифицированного силикатного пористого стекла обусловлено фотоиндуцированной адсорбцией молекул воды на кремнеземной поверхности и образованием активных форм кислорода, специфически связанных (хемосорбированных) с поверхностью [26, 27]. При более длительном УФ облучении ($t > 2$ мин) степень насыщения кислородом воды, контактирующей с пористыми стеклами в присутствии ZnO, увеличивается по сравнению с не модифицированным пористым стеклом, что обусловлено проявлением фотокаталитических свойств оксида цинка.

Сделать однозначный вывод о влиянии толщины образцов композитов, содержащих ZnO, в исследованных пределах (1.0 мм-1.5 мм) на их способность к фотогенерации кислорода в водных средах при УФ облучении на основании полученных значений КРК (табл. 2) затруднительно. Видно, что в данном случае толщина исследованных образцов при прочих равных условиях не оказывает существенного влияния на конечные результаты. Ощутимо увеличить содержание растворенного в воде кислорода позволяет модификация пористого стекла оксидом цинка и увеличение длительности УФ воздействия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы композиты «пористое стекло-ZnO», содержащие микрокристаллы ZnO, на основе матриц из мезопористого высококремнеземного стекла в виде пластин толщиной 1.0 и 1.5 мм.

Исследованы фотокаталитические свойства композитов по отношению в раствору красителя Chicago Sky Blue 6B, а также влияние их присутствия в воде на степень насыщения воды кислородом в зависимости от толщины образцов.

Отмечена тенденция более активного обесцвечивания раствора красителя при УФ облучении в присутствии образцов композита большей толщины.

Установлено, что толщина образца в исследованных пределах не оказывает значительного влияния на изменение содержания растворенного кислорода в воде. Увеличить этот показатель относительно образцов пористого стекла позволяет их модификация оксидом цинка.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (Гос. регистрация № 1023032900385-8-1.4.3 (Тематика 3 «Физико-химия и технология ликвидирующих щелочноборосиликатных стекол, легированных переходными металлами, и новых полифункциональных пористых и нанокompозитных стекло-материалов на их основе»)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adel M., Ahmed M. A., Mohammed A. A.* Effective removal of indigo carmine dye from wastewaters by adsorption onto mesoporous magnesium ferrite nanoparticles // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management.*, 2021, V. 16, 100550.
2. *Adel M., Ahmed M. A., Mohammed A. A., Mohammed E. A.* Removal of heavy metals and dyes from wastewater using graphene oxide-based nanomaterials: A critical review // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management.*, 2022, V. 18, 100719.
3. *Ramalingam G., Perumal N., Priya A. K., Rajendran S.* A review of graphene-based semiconductors for photocatalytic degradation of pollutants in wastewater // *Chemosphere*, 2022, 134391.
4. *Qinghua Liang, Xiaojuan Liu, Binbin Shao, Lin Tang, Zhifeng Liu, Wei Zhang, Shanxi Gong, Yang Liu, Qingyun He, Ting Wu, Yuan Pan, Shehua Tong.* Construction of fish-scale tubular carbon nitride-based heterojunction with boosting charge separation in photocatalytic

- tetracycline degradation and H_2O_2 production // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 426. Article 130831.
5. Wu T., Liang Q., Tang L., Tang J., Wang J., Zhao B., Gong S., He Q., Pan Y., Liu Z. Construction of a novel S-scheme heterojunction piezoelectric photocatalyst V-BiOIO₃/FTC and immobilization with floatability for tetracycline degradation // *Journal of Hazardous Materials*, 2023, V. 443(B), 130251
 6. Mahmoud A. Ahmed, Ashraf A. Mohamed. Recent progress in semiconductor/graphene photocatalysts: synthesis, photocatalytic applications, and challenges // *RSC Advances*. 2023. Vol. 13. P. 421–439.
 7. Colmenares J. C., Luque R. Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds // *Chemical Society Reviews*. 2014. Vol. 43. N3. P. 765–778.
 8. Bai S., Jiang J., Zhang Q., Xiong Y. Steering charge kinetics in photocatalysis: intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations / *Chemical Society Reviews*. 2015. Vol. 44. N10. P. 2893–2839.
 9. Evstropiev S. K., Nikonorov N. V., Kiselev V. M., Saratovskii A. S., Kolobkova E. V. Transparent photoactive ZnO–MgO–Ag₂O films on glasses // *Optics and Spectroscopy*. 2019. V. 127. N2. P. 314–321.
 10. Istomina O. V., Evstropiev S. K., Kolobkova E. V., Trofimov A. O. Photolysis of diazo dye in solutions and films containing zinc and silver oxides // *Optics and Spectroscopy*. 2018. V. 124. N6. P. 774–778.
 11. Evstropiev S. K., Vasilyev V. N., Nikonorov N. V., Kolobkova E. V., Volkova N. A., Boltenev I. A. Photoactive ZnO nanosuspension for intensification organics contaminations decomposition // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2018. V. 134. P. 45–50.
 12. Saratovskii A. S., Senchik K. Yu., Karavaeva A. V., Evstropiev S. K., Nikonorov N. V. Photo-oxygenation of water media using photoactive plasmonic nanocomposites // *J. Chem. Phys.* 2022. Vol. 156. N20. 201103.
 13. 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.
 14. Saratovskii A. S., Girsova M. A., Anfimova I. N., Moskalev A. V., Motailo E. S., Antropova T. V. Influence of Modification of Porous Glass with Zinc Oxide on its Photocatalytic Properties // *Glass Physics and Chemistry*. 2023. Vol. 49. Suppl. 1. P. S48–S53.
 15. 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.
 16. Mohammad A., Ahmad K., Qureshi A., Tauqeer M., Mobin S. M. Zinc oxide-graphitic carbon nitride nanohybrid as an efficient electrochemical sensor and photocatalyst // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018. Vol. 277. N20. P. 467–476.
 17. Mohammad A., Kapoor K., Mobin S. M. Improved Photocatalytic Degradation of Organic Dyes by ZnO-Nanoflowers // *ChemistrySelect*. 2016. Vol. 1. N13. P. 3483–3490.
 18. Konon M., Brazovskaya E. Yu., Krisberg V., Semenova E., Polyakova I. G., A. Osipov, Antropova T. Novel Inorganic Membranes Based on Magnetite-Containing Silica Porous Glasses for Ultrafiltration: Structure and Sorption Properties // *Membranes*. 2023. Vol. 13. N6. P. 341–1 – 341–21.
 19. Багров И.В., Белоусова И.М., Киселев В.М., Кисляков И.М. Генерация синглетного кислорода при взаимодействии излучения с молекулярными структурами. Обзор // *Оптический журнал*. 2019. Том 86. № 2. С. 3–17.
 20. Евстропьев С.К., Лесных Л.Л., Никоноров Н.В., Караваева А.В., Колобкова Е.В., Орешкина К.В., Миронов Л.Ю., Багров И.В. Прозрачные фотокаталитические ZnO–SnO₂

- нанопокрyтия, полученные полимерно-солевым методом // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 126. № 4. С. 515–522.
21. Сенчик К. Ю., Караваева А. В., Саратовский А. С., Азбемех В. Э., Точильников Г. В., Зми-триченко Ю. Г., Евстропьев С. К., Дукельский К. В. Полимерно-солевой синтез фотоак-тивных бактерицидных нанопорошков ZnO–Ag и ZnO–SnO₂–Ag и исследование их структуры и свойств // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 1. С. 107–111.
 22. Fan Jin, Min Wei, Chengbu Liu, Yuchen Ma. The mechanism for the formation of OH radicals in condensed-phase water under ultraviolet irradiation // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. Vol. 19. P. 21453–21460.
 23. Evstropiev S. K., Lesnykh L. V., Karavaeva A. V., Nikonorov N. V., Oreshkina K. V., Mironov L. Yu., Maslennikov S. Yu., Kolobkova E. V., 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. P. 107587–1 – 107587–8.
 24. 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 // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2013. V. 13. N7. P. 4975–4980.
 25. Abbott L. C., Batchelor S. N., Jansen L., Oakes J., Lindsay Smith J. R., 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. Vol. 28. N7. P. 815–821.
 26. Белов Д. В., Успенская Г. И. Влияние фотонного облучения на физико-химические про-цессы и бактерицидные свойства реальной поверхности кремния // Орбиталь. 2018. Т. 1. № 2. С. 6–18.
 27. Dmitri Kovalev, Minoru Fujii. Silicon Nanocrystals: Photosensitizers for Oxygen Molecules // Advanced Materials. 2005. Vol. 17. P. 2531–2544.