

УДК 544.526.5

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ ВАТЫ

© 2025 Д. В. Булыга^{1, 3, *}, С.К. Евстропьев^{1, 2, 3}, Д.А. Гаврилова²,
Ю.Ф. Подрухин¹, К. В. Дукельский³, Г. С. Полищук³, И. В. Багров³

¹Университет ИТМО,
197101, Россия, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

³АО “НПО ГОИ им. С.И. Вавилова”,
192171, Россия, Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, 36, корп. 1

*e-mail: dmulyga@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.11.2024

После доработки 07.11.2024

Принята к публикации 27.02.2025

Установлено, что оксидное $ZnO-Al_2O_3$ покрытие, сформированное на поверхности алюмосиликатных волокон, содержит гексагональные кристаллы ZnO , имеющие размер 13 нм. Полученные композиты продемонстрировали интенсивную генерацию синглетного кислорода под действием УФ излучения. Увеличение плотности мощности излучения обеспечивало существенное увеличение (+60%) интенсивности генерации синглетного кислорода. Установлено, что нанесение оксидного покрытия существенно ускоряет процессы адсорбции органического красителя Анилиновый Голубой из водных растворов на поверхности волокон и его фотокаталитического разложения под действием излучения ближнего УФ диапазона. Кинетика процесса адсорбции красителя хорошо описывается кинетическим уравнением псевдовторого порядка. Нанесение оксидного покрытия на поверхность волокон значительно ускоряет процессы фотокатализа красителя в растворе. Скорость фотокаталитического разложения красителя в растворе описывается кинетическим уравнением псевдовторого порядка.

Ключевые слова: алюмосиликатная вата, фотокаталит, адсорбция, композит

DOI: 10.31857/S0132665125010101, **EDN:** EBCVPG

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время во всем мире большое внимание уделяется разработке новых фотокаталитических процессов и материалов [1–5]. Одним из распространенных практических применений фотокатализа является очистка воздуха и водных сред от токсичных органических соединений и болезнетворных микроорганизмов [5–7].

Процессы адсорбции органических соединений на поверхности материалов играют важную роль в их фотокаталитическом разложении [8–10]. Увеличение удельной поверхности и адсорбционных свойств материалов приводит к усилению

их фотокаталитической активности [11–13]. Морфология материалов оказывает сильное влияние на их фотокаталитические свойства [6, 8, 11, 13].

Известно [1, 12, 14], что процессы генерации химически активных форм кислорода (АФК) играют важную роль в фотокаталитической и антибактериальной активности оксидных материалов. Механизм фотокаталитического действия материалов включает генерацию их поверхностью активных форм кислорода, окисляющих органические соединения. Генерация АФК происходит на поверхности фотокатализаторов и материалы, обладающие высокой удельной поверхностью (пористые матрицы [11, 12], волокна и капилляры [4, 13–16], наностержни [17]), активно взаимодействуют с окружающей средой и проявляют высокую фотокаталитическую и антибактериальную активность.

Эффективность применения минеральной ваты в качестве основы для фотокаталитических материалов, содержащих наночастицы оксидов металлов (Pd, Cu, Co, Au, Ru), была показана в [18]. Результаты разработки высокоэффективных композиционных фотокатализаторов на основе частиц оксида висмута, осажденных на стекловату, описаны в [19, 20]. Также высокие фотокаталитические свойства демонстрируют композиты, содержащие различные полупроводниковые оксиды (TiO_2 , CuO , SnO_2/TiO_2) и стеклянные волокна [4, 13, 14, 21].

Известно, что одними из наиболее эффективных оксидных фотокатализаторов являются композиты на основе оксида цинка [6, 7, 9, 12]. Ранее было показано, что материалы системы $ZnO-Al_2O_3$ обладают способностью к интенсивной фотогенерации химически активного синглетного кислорода [22, 23] и фотокаталитическими свойствами [24, 25].

Целью настоящей работы являлись синтез волокнистого композиционного материала на основе алюмосиликатной ваты, модифицированного наночастицами системы $ZnO-Al_2O_3$, изучение его способности к фотогенерации химически активного синглетного кислорода и исследование адсорбционных и фотокаталитических свойств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе в качестве высокодисперной матрицы была использована промышленно выпускаемая алюмосиликатная вата. Для ее модификации был изготовлен раствор, содержащий нитраты цинка и алюминия, а также растворимый органический полимер поливинилпирролидон. Образцы исходной стекловаты, волокнистого композита с нанесенным полимерно-солевым покрытием и полимерные гели, полученные сушкой раствора и содержащие нитраты цинка и алюминия, подвергались термообработке при температуре 550 °C в течение 2 ч. Такой температурно-временной режим термообработки обеспечивает полное разложение полимера и солей металлов, удаление газообразных продуктов и формирование оксидных покрытий [22, 25].

Структура, морфология и химический состав полученных композиционных материалов были исследованы методами рентгенофазового, электронно-микроскопического и энергодисперсионного анализов. Процессы фотогенерации синглетного кислорода были изучены методом люминесцентной спектроскопии в соответствии с методикой, описанной в [26]. В работе была исследована также зависимость интенсивности генерации синглетного кислорода от плотности мощности УФ излучения ($\lambda = 370$ нм).

Кристаллическая структура образцов была исследована рентгенофазовым методом на дифрактометре Rigaku Ultima IV (Rigaku Corporation). На основании данных рентгенофазового анализа проводились расчеты среднего размера частиц d по формуле Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где K – коэффициент формы (для сферических частиц $K = 0.9$); λ – длина волны рентгеновского излучения для линии CuK α ($\lambda = 0.15406$ nm); β – FWHM (ширина пика на дифрактограмме на половине его максимума). Для расчетов нами использовались пики максимальной интенсивности.

Для исследования морфологии полученного материала был применен метод сканирующей электронной микроскопии. Для проведения исследований использовался электронный микроскоп TescanVega 3 SBH с приставкой для энергодисперсионного анализа EssenceTM. В табл. 1 приведены аналитические элементные составы волокнистого композита и оксидного порошка по данным энергодисперсионного анализа.

Адсорбционные и фотокаталитические свойства исследуемых материалов оценивалась по скорости обесцвечивания водного раствора органического красителя Анилиновый Голубой в водных растворах. Массы навесок исследуемых образцов материалов составляли по 0.7 г для термообработанной стекловаты и волокнистого композита и 0.5 г для синтезированного в работе оксидного порошка системы ZnO-Al₂O₃. Масса оксидных частиц системы ZnO-Al₂O₃ в навеске композита составляла 0.13 г. Навески образцов помещались в емкость с 200 мл раствора красителя (0.02 M). При выполнении экспериментов 6 мл водного раствора красителя помещались в кварцевые кюветы, и осуществлялись периодические измерения спектров поглощения растворов красителя. Спектр поглощения водного раствора красителя (0.02 M) приведен на рис. 1. Концентрация раствора красителя определялась по поглощению света на длине волны 611 нм. В процессе исследований фотокаталитической активности материалов кюветы подвергались воздействию излучения светодиодной матрицы (IP-20; $\lambda_{\max} = 395$ nm; 20 W).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы стекловаты (*а*) и композита (*б*), термообработанных при температуре 550 °C в течение 2 ч. При таком режиме термообработки материал стекловаты сохраняется в аморфном состоянии (рис. 1*а*).

Таблица 1. Аналитический элементный состав волокнистого композита по данным энергодисперсионного анализа

Материал		Компоненты, ат. %						
		Si	Al	Ca	Ti	K	Fe	Zn
Волокнистый композит	Содержание	45.84	40.71	0.28	0.44	0.27	0.49	11.96
	Среднеквадратичное отклонение	2.83	0.22	0.03	0.05	0.01	0.10	3.22
Оксидный порошок	Содержание	–	9.41	–	–	–	–	90.59
	Среднеквадратичное отклонение	–	0.42	–	–	–	–	0.42

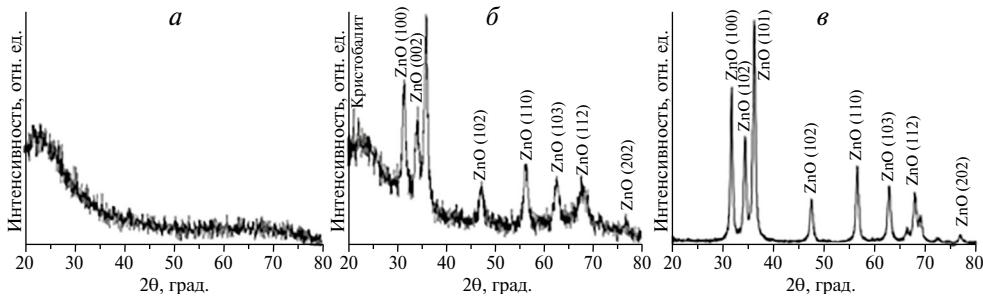


Рис. 1. Рентгенограммы стекловаты, прокаленной при 550°C в течение 2 ч (а), композита, полученного при термообработке при температуре 550°C в течение 2 ч (б) и порошка системы ZnO-Al₂O₃ (в).

На дифрактограмме композита хорошо видны пики гексагональных кристаллов оксида цинка и небольшой пик кристобалита. Наблюдаемое проявление процессов кристаллизации стеклянных волокон можно быть связано как с формированием на их поверхности оксидных наночастиц. Также это может быть результатом экзотермических процессов с участием нитратов металлов и ПВП, протекающих при термообработке материалов в процессе полимерно-солевого синтеза наночастиц [27].

Отсутствие пиков каких-либо кристаллических оксидных соединений алюминия в образцах может объясняться его относительно малой концентрацией в наночастицах. Кроме того, в [28] на основании данных рентгенофазового анализа было высказано предположение о возможности частичного внедрения ионов Al³⁺ в решетку кристаллов оксида цинка.

Наблюдаемое в настоящей работе некоторое уменьшение размеров кристаллов ZnO можно объяснить особенностью морфологии композита. На стадии сушки образцов стекловаты, насыщенных пропитывающим раствором, на поверхности многочисленных волокон происходит формирование тонких полимерно-солевых слоев. Высокая удельная поверхность волокнистого материала определяет пространственное разделение кристаллитов, формирующихся на поверхности волокон при термообработке, что препятствует их агрегации и определяет наблюдаемое уменьшение их размеров.

На рис. 2а, б приведены электронно-микроскопические снимки композиционного материала на основе алюмосиликатной стекловаты, на поверхность которой полимерно-солевым методом были нанесены фотокаталитические покрытия системы ZnO-Al₂O₃. Аналогичная морфология композиционного материала на основе стекловаты, модифицированной наночастицами оксида кобальта, наблюдалась ранее в [18]. Наблюданная структура материала обеспечивает доступность поверхности модифицированных волокон для молекул органического красителя и высокую скорость диффузии растворов внутри композиционного материала.

Данные электронно-микроскопического анализа свидетельствуют о том, что полученный нами оксидный порошок состоит из пористых частиц микронного размера (рис. 2в). Снимок, сделанный при большем увеличении, показал, что в этом материале наблюдается довольно большой разброс пор по размеру – от нескольких сотен нанометров до нескольких микронов. Наличие многочисленных пор в материале объясняется обильным газовыделением при термическом разложении солей металлов и поливинилпирролидона. Аналогичная морфология порошков, полученных полимерно-солевым методом, наблюдалась ранее в [7, 12, 25].

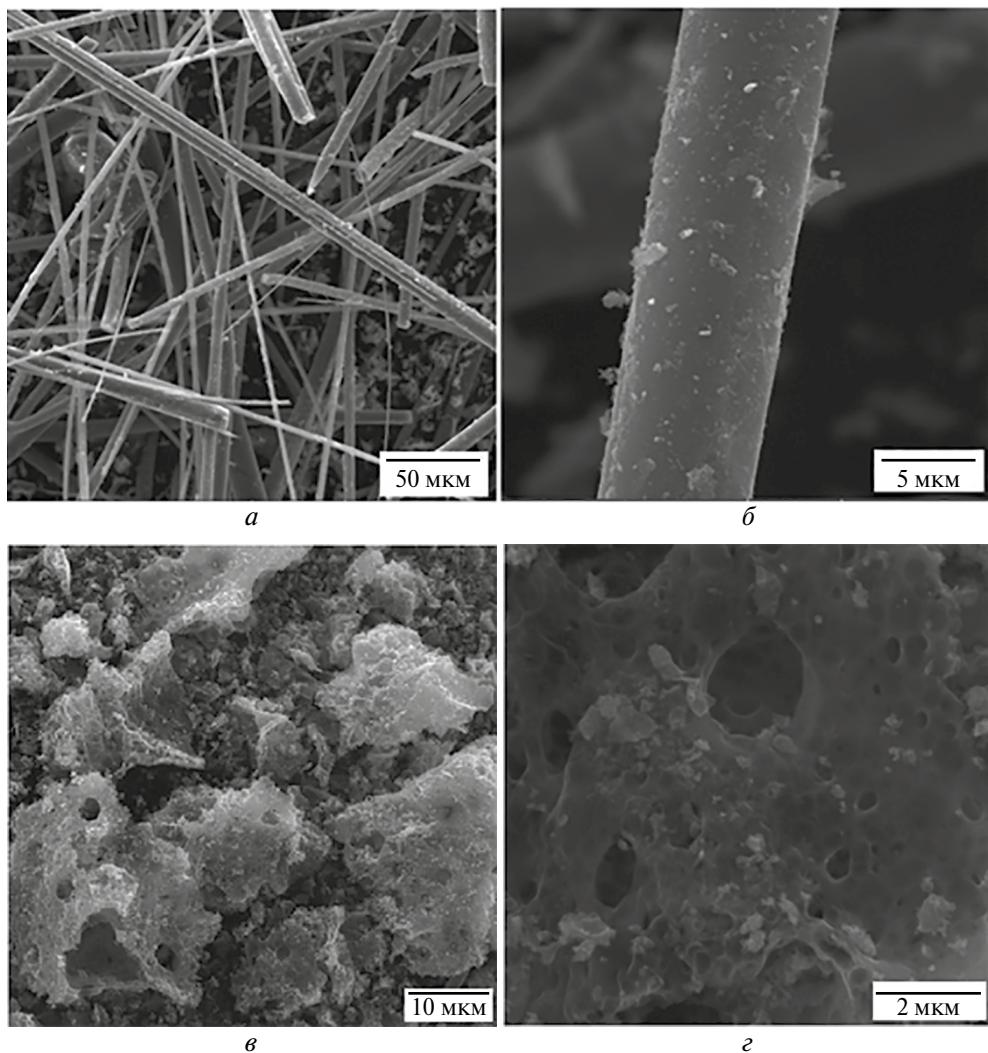


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки композиционного материала (а, б) и оксидного порошка системы $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (в, г) при различных увеличениях.

Многочисленные поры различных размеров наблюдаются в частицах оксидного порошка $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Наличие пористой структуры частиц связано с обильным газовыделением при термическом разложении нитратов металлов и ПВП. Ранее формирование схожей пористой структуры наблюдалось в [12] в оксидных порошках различного химического состава, полученных полимерно-солевым методом. Известно [11, 28], что пористые полупроводниковые материалы характеризуются высокой удельной поверхностью и обладают высокими адсорбционными и фотокаталитическими свойствами.

На рис. 3а приведен спектр фотолюминесценции полученного нами волокнистого композита. Известно [26], что химически активный синглетный кислород (${}^1\text{O}_2$) имеет характеристическую полосу фотолюминесценции в ближней

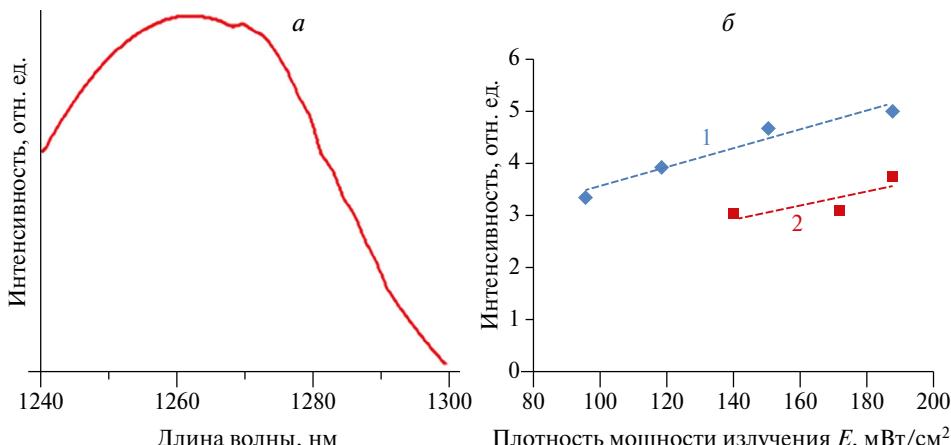


Рис. 3. а) Спектр фотолюминесценции композита в ближней ИК области спектра. Длина волны возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{ex}} = 370$ нм; б) зависимость интенсивности фотолюминесценции ($\lambda = 1270$ нм) от плотности мощности возбуждающего излучения ($\lambda_{\text{ex}} = 370$ нм).

ИК области спектра ($\lambda = 1270$ нм). Эта полоса связана с электронным переходом $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ [26] и часто наблюдается в спектрах люминесценции различных фотокаталитических материалов [7, 12, 23]. Приведенный на рис. 4а спектр демонстрирует полосу люминесценции синглетного кислорода, что свидетельствует о способности композита к его фотогенерации. Наблюдаемая интенсивность фосфоресценции синглетного кислорода довольно велика.

На рис. 4б представлена зависимость интенсивности полосы люминесценции синглетного кислорода I от плотности мощности E возбуждающего композит излучения. Видно, что экспериментальные данные удовлетворительно описываются линейной зависимостью

$$I = kE + b. \quad (2)$$

Ранее подобная линейная зависимость наблюдалась при процессах фотогенерации $^1\text{O}_2$ порошкообразными нанокомпозитами на основе ZnO [27]. Из рис. 3а видно, что наблюдается схожесть зависимостей $I = f(E)$, полученных для фотогенерации синглетного кислорода оксидным порошком и волокнистым композитом.

На рис. 4 представлены кинетические зависимости адсорбции красителя АГ на поверхности материалов. Процесс адсорбции красителя на поверхности стекловаты (кривая 1) протекает медленно. Это свидетельствуют о довольно низкой способности волокон стекловаты, не модифицированных наночастицами оксидов, к адсорбции красителя из раствора.

Данные, приведенные на рис. 4, показывают высокую скорость адсорбции красителя АГ на поверхности оксидного порошка ZnO-Al₂O₃ (кривая 2) и волокнистого композита (кривая 3). На начальной стадии адсорбция красителя на поверхности оксидного порошка протекает быстро и уже через 5 мин в растворе сохраняется менее 40% молекул АГ, а затем скорость процесса значительно снижается (рис. 3, кривая 3). Аналогичная кинетическая зависимость адсорбции органического красителя Chicago Sky Blue (Sigma Aldrich) на поверхности пористых частиц ZnO наблюдалась ранее в [12]. В [10] схожие результаты наблюдались при адсорбции ацетальдегида на поверхности наночастиц TiO₂, модифицированных азотом.

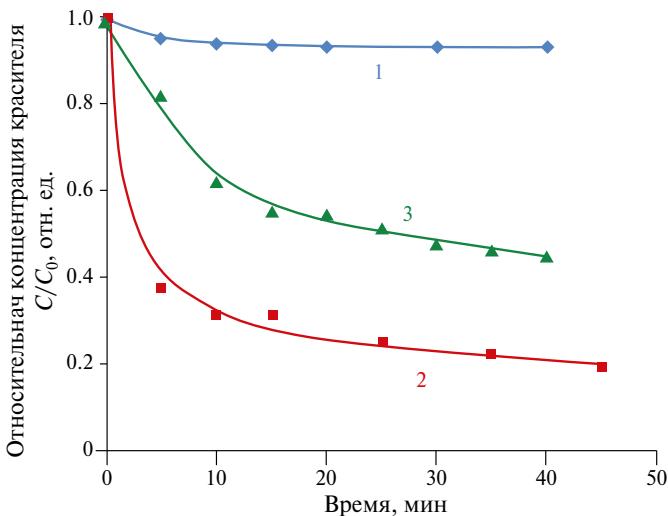


Рис. 4. Кинетические зависимости адсорбции красителя из водного на поверхности термообработанных стекловаты (кривая 1), оксидного нанопорошка системы $ZnO-Al_2O_3$ (кривая 2) и волокнистого композита (кривая 3).

Видно также, что процессы адсорбции на поверхности волокнистого композита протекают значительно быстрее, чем на поверхности стекловаты. Заметно более высокая скорость адсорбции на поверхности композита может быть связана с наличием на поверхности волокон оксидных наночастиц, увеличивающих удельную поверхность материала. Кроме того, присутствие в составе этих наночастиц ионов Zn^{2+} , способных активно взаимодействовать с электронами молекул красителя, также может приводить к увеличению скорости адсорбции, как это было описано ранее в [29].

При сравнении кинетики адсорбции на поверхности волокон стекловаты (рис. 4, кривые 1 и 3) можно сделать вывод о том, что их модификация оксидными наночастицами существенно увеличивает скорость адсорбции молекул красителя (кривая 3).

Для описания кинетики адсорбции на поверхности фотокаталитических материалов часто используется модель Лагергрена [43] уравнение псевдопервого порядка [14, 16, 44]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t), \quad (3)$$

где q_t (мг/г) – количество красителя, адсорбированного 1 г сорбента к моменту времени t ; q_e – равновесная адсорбционная емкость сорбента; k_1 (мин⁻¹) – константа скорости адсорбции; t – продолжительность процесса адсорбции (мин).

На рис. 5а представлены зависимости $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, построенные на основании экспериментальных данных по адсорбции красителя. Приведенные данные показывают, что уравнение (3) удовлетворительно ($R^2 > 0.9$) описывает кинетику адсорбции красителя АС на поверхности алюмосиликатной ваты и волокнистого композита. Однако, для кинетики адсорбции на поверхности оксидного порошка отклонение экспериментальных данных от линейной зависимости $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ велико ($R^2 < 0.9$).

Обзоры многочисленных экспериментальных данных, приведенные в [8, 30, 31], свидетельствуют о том, что модель псевдо-второго порядка применяется чаще и описывает точнее кинетику адсорбции на поверхности различных материалов. В интегрированной форме кинетическое уравнение псевдо-второго порядка может быть записано в виде [8, 9, 32]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (3)$$

где k_2 – константа скорости адсорбции второго порядка, q_e – максимальная равновесная адсорбционная емкость фотокатализатора (mg/g), q_t – содержание адсорбированного красителя на поверхности фотокатализатора при времени t (mg/g). На рис. 5б приведены зависимости $t/q_t = f(t)$ для адсорбции красителя на поверхности материалов. Из рисунка видно, что кинетика адсорбции красителя на поверхности всех исследованных в работе материалов хорошо ($R^2 > 0.9$) описывается уравнением (3). Сопоставление данных рис. 5а и 5б, показывает, что уравнение псевдовторого порядка (3) значительно лучше (R^2 существенно больше) описывает кинетику адсорбции красителя, чем уравнение (2). Высокие коэффициенты детерминации приведенных на рис. 5б зависимостей позволяют, на основании данных [32], сделать вывод о большой термодинамической выгодае взаимодействий красителя АГ с исследуемыми материалами.

На рис. 6 приведены кинетические зависимости фотолиза красителя в растворе и фотокаталитического разложения в присутствии термообработанной стекловаты, волокнистого композита и оксидного порошка. Из приведенных данных (рис. 6, кривые 1 и 2) видно, что стекловата практически не обладает фотокаталитическими свойствами и обесцвечивание раствора красителя практически полностью определяется фоторазложением его молекул под действием излучения.

Нанесение оксидного покрытия на волокна алюмосиликатной ваты значительно увеличивают фотокаталитическую активность материала (кривая 2, рис. 6). Удаление из раствора более 50% молекул красителя наблюдается уже через 15 мин облучения в присутствии этого материала. Сопоставление кривых 1 и 2 (рис. 6) иллюстрирует сильное влияние наноразмерного $ZnO-Al_2O_3$ покрытия на фотокаталитическую активность материала.

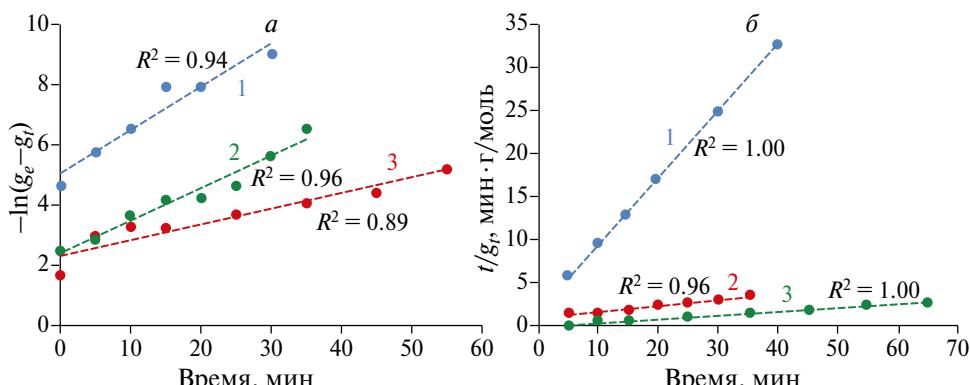


Рис. 5. Зависимости $-\ln(q_e - q_t) = f(t)$ (а) и $t/q_t = f(t)$ (б) построенные на основании данных по адсорбции красителя Анилиновый Голубой на поверхности стекловаты (кривые 1), и волокнистого композита (кривые 2) и порошка системы $ZnO-Al_2O_3$ (кривые 3).

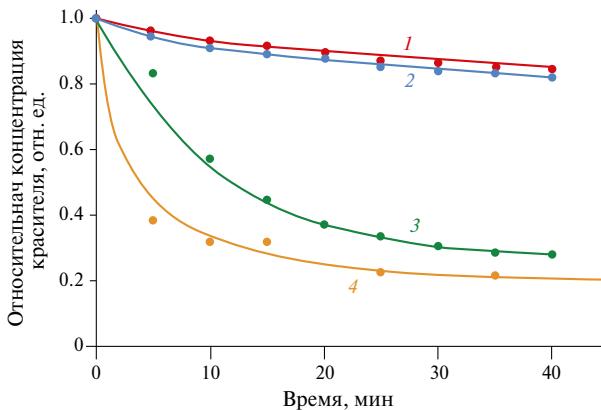


Рис. 6. Кинетические зависимости фотолиза красителя в растворе (кривая 1) и фотокаталитического разложения в присутствии: термообработанной стекловаты (кривая 2), волокнистого композита (кривая 3) и порошка системы ZnO-Al₂O₃ (кривая 4).

Высокая скорость обесцвечивания раствора красителя наблюдается при его фотокаталитической обработке в присутствии ZnO-Al₂O₃ порошка (кривая 3, рис. 6). Однако, необходимо отметить, что масса фотокаталитического материала (ZnO-Al₂O₃) в этом эксперименте была 0.50 г. В аналогичном эксперименте с волокнистым композитом масса оксидного ZnO-Al₂O₃ модификатора в составе материала составляла только 0.13 г.

Для описания кинетики фотокаталитического разложения красителей в растворах наиболее часто используется уравнение псевдо-первого порядка, которое может быть представлено в виде [9, 29]

$$\ln(C/C_0) = k_{1f} t, \quad (4)$$

где t – время, мин, k_{1f} – константа скорости псевдо-первого порядка, мин⁻¹.

Зависимости $-\ln(C/C_0) = f(t)$, рассчитанные нами на основании экспериментальных данных, представлены на рис. 7а. Значение k_{1f} , полученное для кинетики фотокатализа при применении волокнистого композита, довольно велико и составляет 0.039 мин⁻¹. Для сравнения в табл. 2 представлены величины k_{1f} приведенные для фотокаталитического разложения в растворах органических красителей, схожих по структуре с Анилиновым Голубым, в присутствии различных порошкообразных фотокаталитических материалов, синтезированных полимерно-солевым методом в условиях, идентичных использованным в настоящей работе. Следует отметить, что длины волн и плотности мощности возбуждающего излучения, использованного в [7] и в настоящей работе близки.

Расчеты, проведенные на основе данных по фотокаталитическому разложению красителя в присутствии нанопорошка системы ZnO-Al₂O₃, показали, что экспериментальные результаты не соответствуют ($R^2 = 0.15$) кинетической зависимости, описываемой уравнением (4). Это явление может быть связано с быстрой и интенсивной адсорбцией молекул красителя на поверхности порошка, что приводит к экранированию ими его поверхности и наблюдаемому (кривая 4, рис. 6) быстрому снижению скорости фотокатализа. Аналогичное явление наблюдалось ранее в [9] при фотокаталитическом разложении диазокрасителя Chicago Sky Blue на поверхности порошка системы ZnO-MgO.

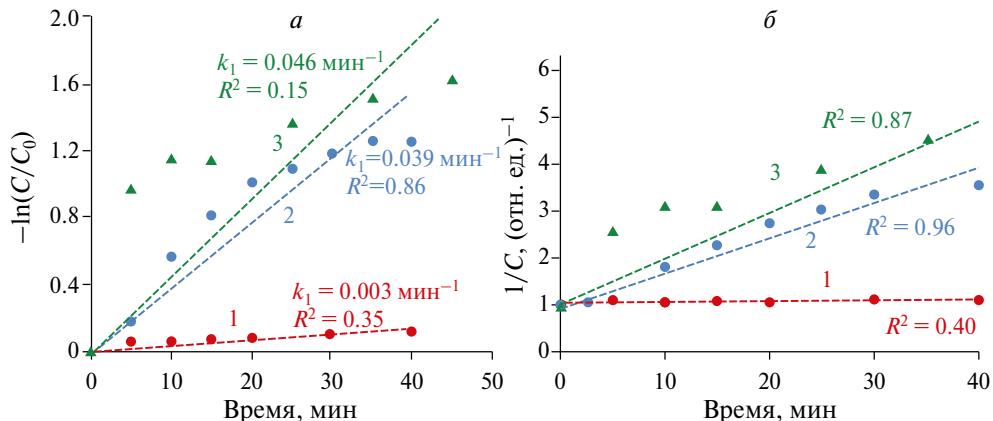


Рис. 7. Зависимости $-\ln(C/C_0) = f(t)$ (а) и $1/C = f(t)$, рассчитанные на основании экспериментальных данных по фотокаталитическому разложению красителя Анилиновый Голубой в растворе.

Таблица 2. Константы скорости фотокаталитического разложения k_{1f} красителей под действием излучения ближнего УФ диапазона в присутствии различных фотокатализаторов

№ п/п	Материал фотокатализатора	Метод синтеза	Краситель	Константа скорости фотокаталитического разложения k_{1f} мин ⁻¹	Длина волны излучения, нм	Ссылка
1	Порошок $ZnO-SnO_2-Fe_2O_3$	Термическое разложение солей металлов	Chicago Sky Blue (Sigma Aldrich)	0.010	375	[7]
2	Порошок $ZnO-SnO_2-Fe_2O_3$	Полимерно-солевой метод	Chicago Sky Blue (Sigma Aldrich)	0.013	375	[7]
3	Порошок $ZnO-SnO_2-Fe_2O_3-Ag$	Полимерно-солевой метод	Chicago Sky Blue (Sigma Aldrich)	0.024	375	[7]
4	Алюмосиликатная вата	Термо-обработка стекловаты	Анилиновый Голубой	0.039	395	Эксперимент
5	Покрытие $ZnO-Al_2O_3$ на волокнах ваты	Полимерно-солевой метод	Анилиновый Голубой	0.003	395	Эксперимент

Кинетическое уравнение псевдовторого порядка, также используемое для описания процессов разложения красителей в растворах, может быть представлено в виде [9, 33–36]

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k_2 t, \quad (5)$$

где k_2 – константа скорости фотокаталитической реакции псевдо-второго порядка. Рассчитанные на основании экспериментальных данных зависимости $1/C = f(t)$ для процессов фотокаталитического разложения красителя АС в растворах в присутствии исследованных материалов представлены на рис. 7б. Сопоставление данных, приведенных на рис. 7а и рис. 7б, показывает, что уравнение (5) заметно лучше описывает экспериментальные результаты, чем уравнение (4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезирован фотокаталитический волокнистый композит на основе алюмосиликатной ваты и наночастиц системы $ZnO-Al_2O_3$. Формирование наноразмерного оксидного покрытия на волокнах минеральной ваты осуществлялось жидкостным полимерно-солевым методом с использованием водного раствора, содержащего нитраты металлов и поливинилпирролидон.

Исследования химического состава, структуры и морфологии композита, выполненные методами рентгенофазового и энегодисперсионного анализов и сканирующей электронной микроскопии показало, что покрытие, сформированное на поверхности волокон, состоит из оксидных кристаллов, размером не более 14 нм. Установлено, наблюдается уменьшение размеров кристаллов ZnO , сформированных в волокнистом композите по сравнению с порошкообразным оксидным материалом.

Полученный волокнистый композит демонстрирует высокую скорость адсорбции из водных растворов органического красителя Анилиновый Голубой. Скорость процесса адсорбции красителя хорошо описывается кинетической моделью псевдовторого порядка.

Волокнистый композит обладает способностью к фотогенерации химически активного синглетного кислорода под действием излучения с длиной волны 375 нм. Используя люминесцентный метод анализа, установлено, что интенсивность генерации синглетного кислорода линейно зависит от плотности мощности возбуждающего излучения.

Эксперименты показали высокую фотокаталитическую активность композита по разложению красителя Анилиновый Голубой в водных растворах под действием излучения с длиной волны 395 нм. Скорость обесцвечивания раствора красителя велика и это особенно сильно проявляется на начальных стадиях процесса. Полученные экспериментальные результаты плохо описываются традиционно используемой в фотокатализе кинетической моделью псевдо-первого порядка. Существенно лучшее соответствие полученным данным получено при применении кинетической модели псевдо-второго порядка.

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящее исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РНФ (грант № 20-19-00559).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Byrne C., Subramanian G., Pillai S.C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2018. V. 6. P. 3531–3555.
2. Konstantinou I.K., Albanis T.A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: a review // Appl. Catal. B. 2004. V. 49. P. 1–14.
3. Parrino F., Loddo V., Augugliaro V., Camera-Roda G., Palmisano G., Palmisano L., Yurdakal S. Heterogeneous photocatalysis: guidelines on experimental setup, catalyst characterization, interpretation, and assessment of reactivity // Catalysis Reviews. 2019. V. 61. № 2. P. 163–213.
4. Sun P., Xue R., Zhang W., Zada I., Liu Q., Gu J., Su H., Zhang Z., Zhang J., Zhang D. Photocatalyst of organic pollutants decomposition: TiO₂/glass fiber cloth composites // Catalysis Today. 2016. V. 274. P. 2–7.
5. Zhong L., Haghigheh F., Lee C.-S., Lakdawala N. Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air applications: systematic experimental evaluation // Journal of Hazardous Materials. 2013. V. 261. P. 130–138.
6. Sun Y., Chen L., Bao Y., Zhang Y., Wang J., Fu M., Wu J., Ye D. The applications of morphology controlled ZnO in catalysis // Catalysts. 2016. V. 6. P. 188.
7. Гаврилова Д.А., Гаврилова М.А., Хомутинникова Л.Л., Евстропьев С.К., Мешковский И.К. Оптимизация химического состава и структуры фотокатализаторов системы ZnO-SnO₂-Fe₂O₃ // Оптика и спектроскопия. 2024. Т. 132. Вып. 4. С. 413–420.
8. Tian C., Zhao H., Sun H., Xiao K., Wong P.K. Enhanced adsorption and photocatalytic activities of ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets: Kinetics and mechanism // Chemical Engineering Journal. 2020. V. 381. P. 122760.
9. Булыга Д.В., Евстропьев С.К. Кинетика адсорбции и фотокаталитического разложения диазокрасителя нанокомпозитом ZnO-MgO // Оптика и спектроскопия. 2022. Т. 130. Вып. 9. С. 1455–1463.
10. Lin Y.-H., Weng C.-H., Tseng J.-H., Lin Y.-T. Adsorption and photocatalytic kinetics of visible-light response N-doped TiO₂ nanocatalyst for indoor acetaldehyde removal under dark and light conditions // Int. J. of Photoenergy. 2016. V. 2016. Article ID 3058429.
11. Wang T., Tian B., Han B., Ma D., Sun M., Hanif A., Xia D., Shang J. Recent advances on porous materials for synergistic adsorption and photocatalysis // Energy and Environmental Materials. 2022. V. 5. P. 711–730.
12. Gavrilova M.A., Gavrilova D.A., Evstropiev S.K., Shelemanov A.A., Bagrov I.V. Porous ceramic ZnO nanopowders: features of photoluminescence, adsorption and photocatalytic properties // Ceramics (Basel). 2023. V. 6. № 3. P. 1667–1681.
13. Fukugaichi S. Fixation of titanium dioxide nanoparticles on glass fiber cloths for photocatalytic degradation of organic dyes // ACS Omega. 2019. V. 4. № 12. P. 15175–15180.
14. Kongsong P., Sikong L., Niyomwas S., Rachpech V. Photocatalytic antibacterial performance of glass fibers thin film coated with N-doped SnO₂/TiO₂ // The Sci. World J. 2014. V. 2014. Article ID 869706.
15. Zhong L., Haghigheh F., Lee C.-S., Lakdawala N. Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air applications: systematic experimental evaluation // Journal of Hazardous Materials. 2013. V. 261. P. 130–138.
16. Багров И.В., Киселев В.М., Евстропьев С.К., Сараматовский А.С., Демидов В.В., Мамросова А.С. Генерация синглетного кислорода в микрокапиллярных оптических элементах с фотоактивными покрытиями // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. Вып. 2. С. 218–223.
17. Ávila-López M.A., Luévanos-Hipólito E., Torrez-Martínez L.M. CuO coatings on glass fibers: a hybrid material for CO₂ adsorption and photocatalytic reduction to solar fuels // J. Mater. Sci.: Mater. in Electronics. 2020. V. 31. P. 13957–13969.
18. Elhage A., Wang B., Marina N., Marin M.L., Cruz M., Lanterna A.E., Scaiano J.C. Glass wool: a novel support for heterogeneous catalysis // Chem. Sci. 2018. V. 9. P. 6844.

19. *Benyamina I., Manseri K., Mansour M., Benalioua B., Bentouami A., Boury B.* New Bi_2O_3 -ZnO composite deposited on glass wool. Effect of the synthesis method on photocatalytic efficiency under visible light // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 483. P. 859–869.
20. *Mansour M., Benyamina I., Benalioua B., Bentouami A., Boury B., Hentit H., Lippens P.-E.* Combined effect between PVP and glass wool for improvement of the photocatalytic activity under visible light of bismuth (III) oxyhalide and access to α - Bi_2O_3 -BiOI-BiOBr // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 534. P. 147577.
21. *Zajac K., Janus M., Morawski A.W.* Improved self-cleaning properties of photocatalytic gypsum plaster enriched with glass fiber // *Materials.* 2019. V. 12. P. 357.
22. *Maslennikov S. Yu., Evstropiev S.K., Gridchin V.O., Soshnikov I.P.* Photoactive ZnO - Al_2O_3 transparent coatings and nanocomposites prepared by a simple polymer-salt synthesis // *Semiconductors.* 2019. V. 53. № 16. P. 38–40.
23. *Maslennikov S., Evstropiev S., Sochnikov I., Karavaeva A., Dukelskii K., Gridchin V.* Photoactive UV-A transparent ZnO - Al_2O_3 coatings for singlet oxygen photogeneration // *Opt. Engineering.* 2019. V. 58. № 7. P. 077105.
24. *Zhang X., Chen Y., Zhang S., Qin C.* High photocatalytic performance of high concentration Al-doped ZnO nanoparticles // *Separation and Purification Technology.* 2017. V. 172. P. 236–241.
25. *Tincu A., Shelemanov A.A., Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Dukelskii K.V.* Controlled chemical transformation and crystallization design for the formation of multifunctional Cu-doped ZnO / ZnAl_2O_4 composites // *J. Inorg. Organomet. Polym. and Mater.* 2022. V. 33. P. 398–406.
26. *Krasnovsky A.A., Ambartsumian R.V.* Tetracene oxygenation caused by infrared excitation of molecular oxygen in air-saturated solutions. The photoreaction action spectrum and spectroscopic parameters of the $^1\Delta_g$ - $^3\Sigma_g^-$ transition in oxygen molecules // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 400. P. 531–535.
27. *Khomutinnikova L.L., Evstropiev S.K., Danilovich D.P., Meshkovskii I.K., Bulyga D.V.* Structural engineering of photocatalytic ZnO - SnO_2 - Fe_2O_3 composites // *Journal of Composite Science.* 2022. V. 6. P. 331.
28. *Hou Q., Meng F., Sun J.* Electrical and optical properties of Al-doped ZnO and ZnAl_2O_4 films prepared by atomic layer deposition // *Nanoscale Res. Lett.* 2013. V. 8. P. 144.
29. *Саратовский А.С., Булыга Д.В., Евстропьев С.К., Антропова Т.В.* Адсорбционная и фотокатализическая активность композита “пористое стекло- ZnO -Ag” и нанопорошка ZnO -Ag // *Физика и химия стекла.* 2022. Т. 48. № 1. С. 16–26.
30. *Revellame E.D., Fortela D.L., Sharp W., Hernandez R., Zappi M.E.* Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review // *Cleaner Engineering and Technology.* 2020. V. 1. P. 100032.
31. *Bullen J.C., Saleesongsom S., Gallagher K., Weiss D.J.* A revised pseudo-second order kinetic model for adsorption, sensitive to changes in adsorbate and adsorbent concentrations // *Langmuir.* 2021. V. 37. № 10. P. 3189–3201.
32. *Крижановская О.О., Синяева Л.А., Карпов С.И., Селеменев В.Ф., Бородина Е.В., Ресснер Ф.* Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2014. Т. 14. Вып. 5. С. 784–794.
33. *Irani M., Mohammadi T., Mohebbi S.* Photocatalytic degradation of Methylene Blue with ZnO nanoparticles; a joint experimental and theoretical study // *J. Mex. Chem. Soc.* 2016. V. 60. N. 4. P. 218–225.
34. *Aisien F.A., Amenaghawon N.A., Urhobotie O.I.* Potential application of a locally sourced photocatalyst for the photocatalytic decolourization of methyl orange in aqueous solution // *Journal of Engineering Science and Technology.* 2015. V. 10. № 12. P. 1641–1653.
35. *Mohammadi A., Karimi A.A.* Methylene Blue removal using surface-modified TiO_2 nanoparticles: A comparative study on adsorption and photocatalytic degradation // *J. Water Environ. Nanotechnol.* 2027. V. 2. № 2. P. 118–128.
36. *Tran H.D., Nguyen D.Q., Do P.T., Tran U.N.P.* Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: a mini-review and new approach // *RSC Advances.* 2023. V. 13. P. 16915–16925.