

08

Особенности фотокаталитического разложения метиленового синего с применением микроструктур ZnO с дефицитом кислорода

© М.Х. Гаджиев¹, Д.И. Юсупов¹, М.В. Ильичев¹, А.С. Тюфтяев¹, А.Э. Муслимов²

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

² Отделение „Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова“ Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия
E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступило в Редакцию 30 июня 2026 г.

В окончательной редакции 27 августа 2026 г.

Принято к публикации 28 августа 2026 г.

С применением фотолюминесцентной спектроскопии изучено влияние дефицита кислорода в микроструктурах ZnO на фотокаталитическое разложение метиленового синего. Для сравнения исследован коммерческий порошок ZnO с близким к стехиометрии составом. В спектре люминесценции аниондефицитных микроструктур ZnO в растворе метиленового синего обнаружены особенности: красное смещение и дискретизация ультрафиолетовой полосы. Наблюдаемые особенности люминесценции предположительно связаны со специфическим взаимодействием молекул метиленового синего с дефектными центрами поверхности ZnO. Подобное специфическое взаимодействие может приводить к образованию промежуточных комплексов, способствующих переносу носителей заряда к молекулам органического загрязнителя.

Ключевые слова: оксид цинка, фотолюминесценция, спектроскопия, микроструктуры, дефицит кислорода, фотокатализ, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.22.63889.20826

Оксид цинка (ZnO) является перспективным фотокатализатором (ФК), но весьма ограниченно применяется в процессах разложения органических загрязнителей при воздействии солнечного излучения [1–3]. Благодаря сверхвысокой удельной площади поверхности наиболее эффективны наноразмерные фотокатализаторы. В промышленных масштабах сегодня применяется наноразмерный диоксид титана (TiO₂) марки Degussa P25 (в весовых долях 75 % анатаза и 25 % рутила) [4,5]. Однако наноразмерные материалы отличаются высокой токсичностью, что сопряжено с проблемой утилизации [6,7]. В связи с этим весьма актуальна задача поиска микроразмерного фотокатализатора, не уступающего по эффективности наноразмерным материалам. Известно [8,9], что в зависимости от метода синтеза можно сформировать иерархические (тетраподы, мультиподы, ежики и т.д.) микроструктуры ZnO с повышенной удельной поверхностью. В [10] показано, что кислородные вакансии являются одним из ключевых факторов ФК-активности ZnO. Существует проблема высокой гидрофобности иерархических микроструктур ZnO, что негативно сказывается на их ФК-свойствах. Эта проблема решается благодаря предварительному ультрафиолетовому облучению микроструктур ZnO: адсорбированный кислород, захвативший электроны, нейтрализуется за счет генерируемых ультрафиолетом дырок. После его десорбции с вакансиями кислорода легко химически связываются молекулы воды [11]. С другой стороны, вакансии кислорода являются ловушками электронов [12] и открыты для диффузии дырок к поверхности. Дырки обладают более высоким окислительным по-

тенциалом и играют преобладающую роль в процессах фотокатализа. В наиболее стабильной вюрцитной фазе ZnO присутствие вакансий кислорода термодинамически обусловлено. Тем не менее в зависимости от метода синтеза можно значительно увеличить дефицит кислорода. Необходимым условием является высокая скорость роста. Например, такие условия реализуются при использовании плазменных технологий [13]. Дополнительно решается проблема гидрофобности: при высоких скоростях роста формируется ансамбль микроструктур ZnO нерегулярной морфологии. При этом поверхность микроструктур ZnO из-за высокой концентрации точечных дефектов может быть электрически активной. О влиянии электрически активной поверхности ZnO на условия взаимодействия с молекулами органического загрязнителя в растворе известно недостаточно.

В представленной работе с применением фотолюминесцентной спектроскопии изучено влияние дефицита кислорода в микроструктурах ZnO на фотокаталитическое разложение метиленового синего (МС).

Микроструктуры ZnO (тип М) с дефицитом кислорода были синтезированы с использованием микроволновой плазмы аргона атмосферного давления аналогично [13]. Использовались частицы цинка размером ~ 30–50 μm (99.999 % (metals basis), Alfa Aesar) марки осч. Для сравнения использовались коммерческие субмикронные (тип S) частицы ZnO (ООО „АО РЕАХИМ“). Микроскопические исследования проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Jeol Neoscope 2 (JCM-6000), оснащенный энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором.

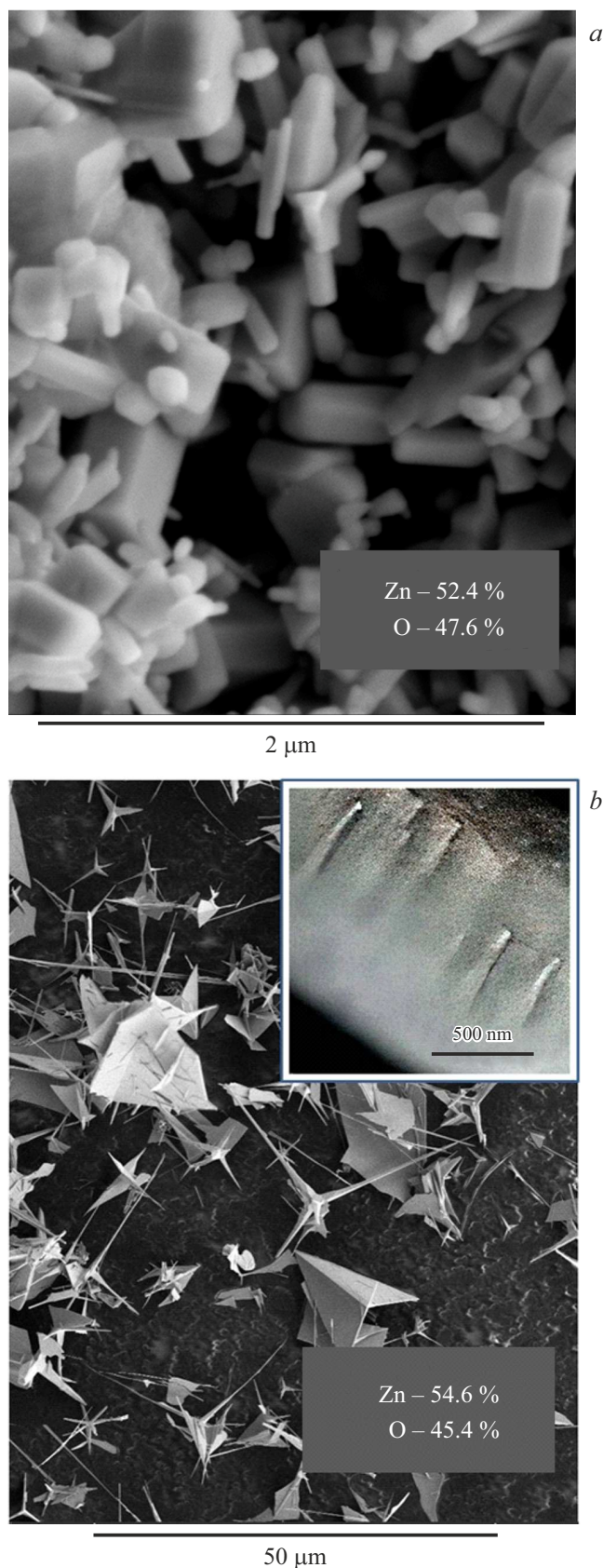


Рис. 1. РЭМ-изображения микроструктур ZnO типов *S* (а) и *M* (б). На вставке — увеличенное изображение участка грани микроструктуры ZnO типа *M* со ступенями роста.

а

б

ром (ЭРМ). Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре X'PERT PRO (PANalytical, Нидерланды) с использованием CuK-излучения (1.5405 Å). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измеряли на спектрофлуориметре CM 2203 (SOL-Instruments, Беларусь) при комнатной температуре с длиной волны возбуждающего излучения 315 nm. Для сравнения исследования проводились в воде, изопропиловом спирте, водном растворе МС. Для измерения удельной поверхности по многоточечному методу БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) использовался прибор Sorbi®-MS. ФК-характеристики образцов оценивали в процессе фотодеградаци МС в водном растворе (1 mg/l).

Измерения ФК-активности проводили при облучении ксеноновой лампой ОЛКс-150М (Optotekhnika LLC, Санкт-Петербург, Россия) с мощностью излучения 150 W, интенсивностью $\sim 50 \text{ mW/cm}^2$. Проводилось по три измерения для каждого образца. Погрешность измерения не более 10 %. Постоянную температуру в реакционном сосуде (26 °C) поддерживали вентиляцией и добавляли 10 mg фотокатализатора. Перед включением света стакан выдерживали в темноте в течение 60 min для достижения равновесия адсорбции-десорбции. Источник света располагали над реактором на расстоянии 10 cm. Процесс фотокатализа проводили с перемешиванием на магнитной мешалке (400 rpm). Образцы раствора (3 ml) собирали через фиксированные промежутки времени для каждого эксперимента. Частицы отделяли от раствора центрифугированием при 14 000 rpm в течение 2 min на лабораторной центрифуге. Концентрацию МС измеряли с помощью спектрофотометра СФ-2000 (ОКБ Спектр, Россия) по характеристическому пику поглощения МС на длине волны 663.7 nm. Концентрацию МС определяли по закону Бугера–Ламберта–Бера. После измерения раствор сливали обратно в реактор и процесс продолжали. Для сравнения в аналогичных условиях был протестирован раствор МС без катализатора (фотолиз).

Синтезированный образец типа *M* и коммерческий порошок типа *S* относились к фазе гексагонального вюрцита ZnO (JCPDS N 05-0664). Несмотря на различие методов синтеза, параметры решетки, как и микронапряжения, в образцах типов *S* и *M* были близки: $a = b = 3.24 \text{ Å}$, $c = 5.20 \text{ Å}$ и $\varepsilon = 0.02 \cdot 10^{-3}$ соответственно. По данным электронной микроскопии образец типа *S* содержал частицы размером 100–500 nm (рис. 1, а). В то же время образец типа *M* (рис. 1, б) содержал как нитевидные образования, так и плоские структуры размером до нескольких микрометров. По данным ЭРМ атомарные составы образцов были следующими: для типа *S* — Zn (52.4 %), O (47.6 %); для типа *M* — Zn (54.6 %), O (45.4 %). Поскольку электроны сильно рассеиваются в материалах, глубина их проникновения намного меньше зондирующего рентгеновского излучения. Сравнивая данные рентгеновской дифракции и микроанализа, можно предположить, что больший дефицит кислорода в образце типа *M* характерен для

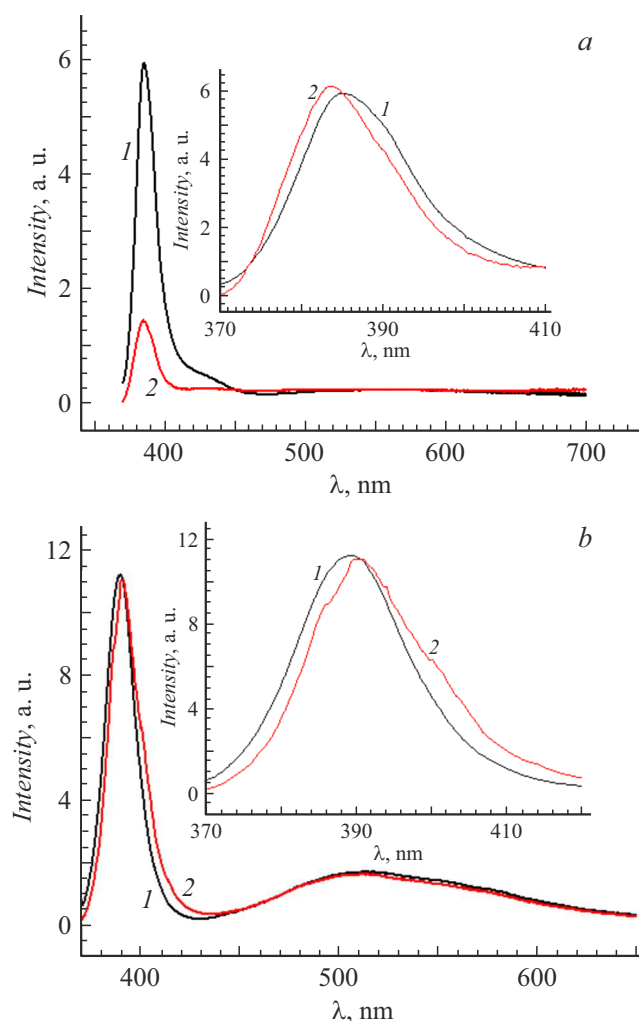


Рис. 2. Спектры ФЛ образцов типов *S* (а) и *M* (b), полученные на воздухе и в водном растворе МС. На вставках — увеличенное изображение УФ-частей спектров ФЛ. 1 — сканирование на воздухе, 2 — сканирование в растворе МС.

поверхностных слоев. По всей видимости, для сердцевины микроструктур ZnO характерен послойный рост с сохранением близкого к стехиометрическому состава. Поверхностная надстройка образована вторичными процессами адсорбции из газовой фазы атомов, их миграцией по поверхности грани и дальнейшим присоединением к ступеньке (вставка на рис. 1, b). Величина удельной поверхности для образцов типов *S* и *M* составляла 3.8 и 2.6 м²/г соответственно. В спектрах ФЛ (рис. 2) обоих порошков ZnO наблюдаются традиционные [14] ультрафиолетовая (УФЛ) и зеленая (ЗЛ) полосы люминесценции. Полоса ЗЛ в образце типа *S* имеет предельно низкую интенсивность. Отношение интенсивности УФЛ к интенсивности ЗЛ в ZnO отражает баланс между излучательными процессами, связанными с экситонными переходами в идеальной кристаллической решетке и дефектными состояниями соответственно. В образцах типов *S* и *M* отношение интенсивностей УФЛ и ЗЛ

составляло 11.6 и 6.9 соответственно. В результате деконволюции (рис. 3, a) обнаруживается, что основной полосой излучения в дефектной области излучения образца типа *M* является полоса с максимумом в области 2.43 эВ. Несмотря на большое количество интерпретаций связанного с дефектами в ZnO излучения, полоса в области 2.2–2.5 эВ многими авторами [14,15] приписывается излучательным переходам, связанным с вакансиями кислорода. В совокупности с данными ЭРМ можно предположить, что основными дефектами в образце типа *M* являются вакансии кислорода.

Далее была исследована ФК-активность порошков ZnO в процессе деградации МС (рис. 3) при облучении симулированным солнечным светом. Предварительный эксперимент по темновой адсорбции продемонстрировал уменьшение концентрации МС за 60 min менее 3 % для обоих типов порошков. Степень деградации МС за 15 min была выше 95 % для обоих порошков. Кажущиеся константы скорости фотодегradации МС псевдопервого порядка k_{app} рассчитывались по углу наклона линейари-

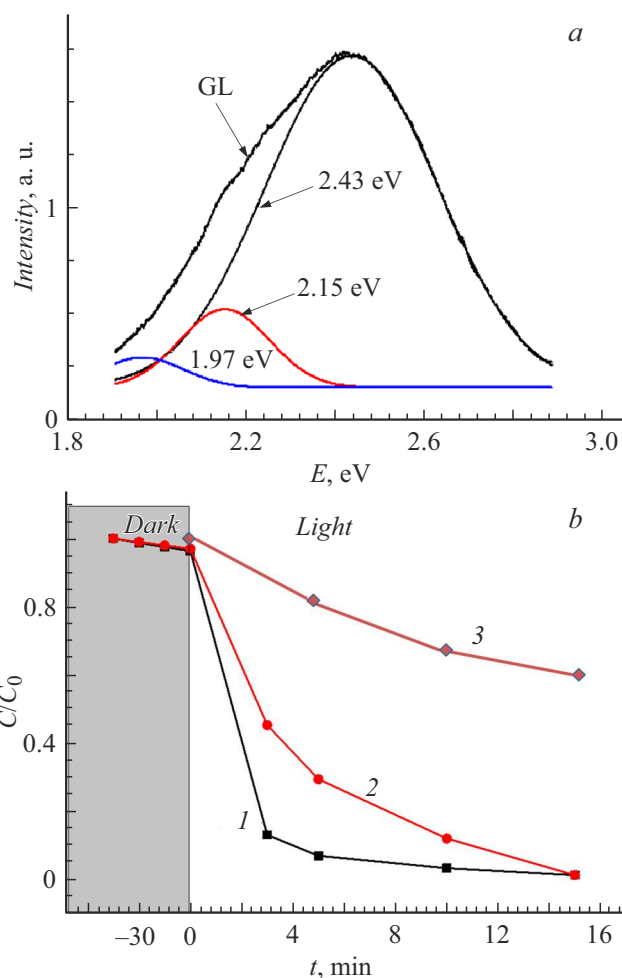


Рис. 3. а — результат деконволюции ЗЛ образца типа *M*. б — кривые фотодегradации МС под действием симулированного солнечного света при участии порошков типов *S* (1) и *M* (2) и фотолиз (3).

Параметры образцов

Обозначение образца	Способ получения	Размер частиц, μm	Удельная поверхность, m^2/g	Состав, at. %	$I_{\text{UV}}/I_{\text{GL}}$	$k_{\text{app}}, \text{min}^{-1}$
<i>S</i>	Коммерческий порошок	0.1–0.5	3.8	Zn — 52.4 O — 47.6	11.6	0.694
<i>M</i>	Плазменный синтез	1–10	2.6	Zn — 54.6 O — 45.4	6.8	0.221

зованных кинетических кривых $\ln(C/C_0)-t$ с использованием модели Ленгмюра–Хиншельвуда.

Константы k_{app} , достигнутые в экспериментах (с учетом k_{app} фотолиза 0.035 min^{-1}), при использовании субмикронного порошка типа *S* и микронного порошка типа *M* составили 0.694 и 0.221 min^{-1} соответственно. Из-за большой удельной поверхности порошок типа *S* демонстрирует сверхвысокую скорость деградации МС в первые 3 min, после чего насыщается.

Сводные параметры образцов приведены в таблице. При обсуждении особенностей ФК-свойств порошков в первую очередь следует обратить внимание на положение максимумов УФЛ в спектрах, полученных на воздухе (кривые *I* на рис. 2): для типа *S* — 385 nm, для типа *M* — 390 nm. При комнатной температуре экситоны в ZnO находятся в свободном состоянии из-за малой энергии связи с дефектами, соизмеримой с энергией тепловых колебаний. Связь энергии полосы экситонной люминесценции E_L с энергией запрещенной зоны E_g определяется формулой $E_L + E_{\text{ex}} = E_g$, энергия связи экситона $E_{\text{ex}} = 60 \text{ meV}$. Здесь принято, что аннигиляция свободных экситонов происходит без отдачи энергии решетке. Таким образом, ширина запрещенной зоны образца типа *S* больше, чем у образца типа *M*, а интегральное поглощение в ультрафиолетовой (УФ) области спектра излучения меньше [16]. С учетом исключительно высокой чувствительности ФК к УФ-излучению можно отметить снижение ФК-активности образца типа *S* из-за особенностей зонной структуры.

Связь соотношения интенсивностей основных полос люминесценции (УФЛ и ЗЛ) с ФК-свойствами ZnO является нетривиальной и требует понимания природы дефектов. Интенсивная полоса УФЛ свидетельствует о высокой скорости рекомбинации электрон-дырочных пар. При этом дефекты могут быть ловушками носителей заряда. В фотокаталитических процессах ловушки в зависимости от их природы могут играть двойную роль: кратковременно задерживать носители заряда, замедляя их рекомбинацию; являться глубокими центрами захвата, которые блокируют участие носителей заряда в ФЛ и фотокатализе.

Известно [17], что точечные дефекты и локальные особенности геометрического рельефа являются электрически активными элементами поверхности. Для оценки влияния электрически активной поверхности микро-

структур ZnO на взаимодействие с молекулами водного раствора МС сравнивались спектры ФЛ обоих порошков, измеренные на воздухе, в воде, изопропиловом спирте и водном растворе МС. При сравнении спектров ФЛ на воздухе, в воде и изопропиловом спирте для обоих типов образцов (*S* и *M*) наблюдалось синее смещение и изменение соотношения интенсивностей полос излучения. При этом форма спектров не претерпевала изменений. В то же время сравнение спектров ФЛ образцов на воздухе и в растворе МС (рис. 2) обнаружило существенные различия. Если для образца типа *S* наблюдается коротковолновое смещение полосы УФЛ, уменьшение ее асимметрии, связанное с пассивацией поверхностных дефектов, то для образца типа *M* характерно красное смещение и дискретизация полосы УФЛ. Водный раствор МС имеет слабокислую среду с рН в диапазоне от 6.0 до 6.5. Точка нулевого заряда ZnO находится в диапазоне 7.5–10.3 [18]. В этих условиях поверхность ZnO с дефицитом кислорода, преимущественно представленная ионами Zn^{2+} , будет дополнительно заряжаться положительно. Метиленовый синий в водном растворе диссоциирует с образованием катиона MC^+ , что должно приводить к электростатическому отталкиванию от поверхности ZnO. Можно предположить специфическое взаимодействие молекул метиленового синего с дефектными центрами поверхности ZnO. Предположительно основную роль здесь играет воздействие сил электростатического отталкивания, приводящее к индуцированию дипольного момента в молекулах водного раствора МС с образованием комплексов с поверхностными дефектами ZnO. Такие комплексы могут служить каналами стока дырок из объема в раствор МС и усиливать ФК-активность.

Таким образом, в представленной работе изучены особенности ФК-разложения органического загрязнителя с применением микроструктур ZnO с дефицитом кислорода на примере метиленового синего. С целью обнаружения особенностей взаимодействия активных центров поверхности микроструктур ZnO с молекулами МС применялась ФЛ-спектроскопия. Спектральные характеристики УФ-люминесценции в ZnO весьма чувствительны к состоянию поверхности. В результате исследования обнаружено красное смещение и дискретизация УФ-полосы люминесценции микроструктур ZnO с дефицитом кислорода в водном растворе метиленового

синего. Предположительно наблюдаемый эффект связан с образованием промежуточных комплексов между молекулами метиленового синего с электрически активными дефектами на поверхности микроструктур ZnO.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственных заданий ОИВТ РАН № 075-00270-26-00 и НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N. Turkten, M. Bekbolet, J. Photochem. Photobiol. A, **401**, 112748 (2020). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.112748
- [2] S.-G. Heo, S.-I. Jo, G.-H. Jeong, Curr. Appl. Phys., **46**, 46 (2023). DOI: 10.1016/j.cap.2022.12.004
- [3] Y.K. Mishra, G. Modi, V. Cretu, V. Postica, O. Lupan, ACS Appl. Mater. Interfaces, **7** (26), 14303 (2015). DOI: 10.1021/acsami.5b02816
- [4] M.I. Ortiz-Román, I.M. Casiano-Muñiz, F.R. Román-Velázquez, Nanomaterials, **14**, 373 (2024). DOI: 10.3390/nano14040373
- [5] X.-T. Zhou, H.-B. Ji, X.-J. Huang, Molecules, **17**, 1149 (2012). DOI: 10.3390/molecules17021149
- [6] R. Liu, B. Yan, Nanomaterials, **16**, 185 (2026). DOI: 10.3390/nano16030185
- [7] M.J. Bessa, F. Brandão, P.H.B. Fokkens, D.L.A.C. Leseman, A.J.F. Boere, F.R. Cassee, A. Salmatidis, M. Viana, E. Monfort, S. Fraga, J. Mol. Sci., **23**, 4278 (2022). DOI: 10.3390/ijms23084278
- [8] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, Appl. Phys., **98**, 11 (2005). DOI: 10.1063/1.1992666
- [9] В.В. Краснова, А.Э. Муслимов, И.Д. Веневцев, М.П. Фараджева, А.С. Лавриков, Л.А. Задорожная, В.М. Каневский, Письма в ЖТФ, **51** (17), 36 (2025). DOI: 10.61011/PJTF.2025.17.60973.20342 [V.V. Krasnova, A.E. Muslimov, I.D. Venetsev, M.P. Faradzheva, A.S. Lavrikov, L.A. Zadorozhnaya, V.M. Kanevsky, Tech. Phys. Lett., **51** (9), 33 (2025). DOI: 10.61011/TPL.2025.09.61819.20342].
- [10] F. Orudzhiev, A. Muslimov, D. Selimov, R.R. Gulakhmedov, A. Lavrikov, V. Kanevsky, R. Gasimov, V. Krasnova, D. Sobola, Int. J. Mol. Sci., **24**, 16338 (2023). DOI: 10.3390/ijms242216338
- [11] D.-H. Wei, S.-K. Tong, S.-C. Chen, R.-T. Huang, J. Compos. Sci., **7**, 335 (2023). DOI: 10.3390/jcs7080335
- [12] C. Liao, Y. Jin, Y. Li, S.C. Tjong, Int. J. Mol. Sci., **21**, 6305 (2020). DOI: 10.3390/ijms21176305
- [13] A. Muslimov, S. Antipov, M. Gadzhiev, A. Ulyankina, V. Krasnova, A. Lavrikov, V. Kanevsky, Appl. Sci., **13**, 12195 (2023). DOI: 10.3390/app132212195
- [14] П.А. Родный, К.А. Черненко, И.Д. Веневцев, Оптика и спектроскопия, **125** (3), 357 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.09.46551.141-18 [P.A. Rodnyi, K.A. Chernenko, I.D. Venetsev, Opt. Spectrosc., **125**, 372 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18090205].
- [15] S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson, Nanoscale Res. Lett., **7**, 470 (2012). DOI: 10.1186/1556-276X-7-470
- [16] M. Ahmad, A. Ansari, M. Dhayal, L. Ruichan, Renew. Sustain. Energy Rev., **219**, 115767 (2025). DOI: 10.1016/j.rser.2025.115767
- [17] G.I. Distler, V.P. Vlasov, Thin Solid Films, **3**, 333 (1969). DOI: 10.1016/0040-6090(69)90137-0
- [18] E. Khosla, S. Kaur, P.N. Dave, Chem. Ecol., **31**, 173 (2015). DOI: 10.1080/02757540.2014.907281