

02  
**Фотокаталитические свойства композитов системы MgO–ZnO, модифицированных ионами Cu и Mn**

© Д.А. Гаврилова<sup>1,2</sup>, М.А. Гаврилова<sup>1</sup>, С.К. Евстропьев<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: amonobel@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.04.2025 г.

В окончательной редакции 17.11.2025 г.

Принята к публикации 24.11.2025 г.

Полимерным золь-гель-методом синтезированы композиты системы ZnO–MgO, модифицированные ионами Cu и Mn, и исследованы их кристаллическая структура, морфология, адсорбционные и фотокаталитические свойства, а также их способность к фотогенерации химически активного синглетного кислорода. Исследования структуры и свойств материалов были проведены при использовании рентгенофазового, электронно-микроскопического и энергодисперсионного анализов, оптической и люминесцентной спектроскопии. Полученные порошкообразные композиты характеризуются высокопористой структурой и состоят из нанокристаллов ZnO и MgO, имеющих размер менее 20 nm. Установлено, что модифицирующие ионы Cu<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> в процессе синтеза внедряются в кристаллические решетки ZnO и MgO и изменяют их параметры. Показано, что композиты ZnO–MgO, модифицированные ионами Cu и Mn, обладают способностью к фотогенерации химически активного синглетного кислорода под действием излучения видимого диапазона ( $\lambda = 405$  nm). Композиты демонстрируют высокие скорости адсорбции диазокрасителя Chicago Sky Blue из водных растворов и его фотокаталитического разложения под действием излучения с длиной волны 395 nm. Кинетика адсорбции красителя описывается кинетическим уравнением псевдвторого порядка. Композиты демонстрируют высокую скорость фотокаталитического разложения красителя, описываемую кинетическим уравнением псевдопервого порядка.

**Ключевые слова:** фотокатализ, нанокристаллы MgO и ZnO, синглетный кислород.

DOI: 10.61011/OS.2026.03.62770.7956-25

## Введение

Экологические проблемы стимулируют развитие фотокаталитических материалов и процессов. Многие полупроводниковые оксиды (TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub> и другие) демонстрируют высокие фотокаталитические свойства и антибактериальную активность, обладая при этом химической устойчивостью и термостойкостью [1–5]. Многочисленными исследованиями установлено, что основным механизмом, обеспечивающим высокие фотокаталитические свойства и антибактериальную активность этих материалов, является генерация ими различных активных форм кислорода (АФК) [6–10].

Известно, что морфология материалов оказывает существенное влияние на их адсорбционные и фотокаталитические свойства, что определяет эффективность удаления органических загрязнений, очистки и обеззараживания воздуха и водных сред [11]. Адсорбция органических соединений из газовой или жидкой фаз на поверхность фотокатализатора играет важную роль в процессе их фотокаталитического разложения. Процессы адсорбции являлись предметом многочисленных исследований, по-

священных фотокаталитическим процессам [2,12–15]. Установлено, что на поверхности материалов с высокой удельной поверхностью адсорбция протекает особенно активно, что повышает их фотокаталитическую активность. Процессы адсорбции и фотокатализа при использовании различных пористых материалов, характеризующихся высокой удельной поверхностью, описаны в [2,12–14,16,17].

Во многих работах ([11,18–21]) было показано, что многокомпонентные полупроводниковые композиты демонстрируют более высокие фотокаталитические и бактерицидные свойства по сравнению с однокомпонентными аналогами. Одними из перспективных многокомпонентных фотокаталитических материалов являются композиты системы ZnO–MgO [22,23].

Сильное влияние на структуру кристаллов ZnO и их свойства наблюдается при их модификации относительно малыми количествами оксидов переходных металлов (Sn [18,24], Mn [11,25,26], Fe [21], Cu [13,25], Ag [27]). В [25] было показано, что модификация ионами Ag, Cu и Mn наночастиц ZnO увеличивает их фотокаталитическую активность под действием излучения видимого диа-

пазона. Модификация композитов системы ZnO–MgO небольшими количествами Ag существенно усиливает их способность к фотогенерации АФК и обеспечивает высокую антибактериальную активность [27].

Известно, что ионы  $Mn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  способны замещать ионы цинка в кристаллах ZnO [7,8,20,28–32]. По данным [1] модификация кристаллов ZnO ионами марганца или меди обеспечивала значительное увеличение фотокаталитической активности ZnO при воздействии видимого света. Известно, что модификация ионами марганца частиц ZnO может увеличивать их удельную поверхность [28], изменять ширину запрещенной зоны материала и влиять на формирование в нем структурных дефектов [28,29]. В частности, модификация кристаллов ZnO ионами марганца может приводить к уменьшению концентрации вакансий ионов цинка в решетке кристаллов и увеличивать концентрацию кислородных вакансий.

Следует отметить, что на структуру и свойства оксидных композиционных материалов на основе ZnO сильное влияние оказывает содержание модифицирующего компонента. Так, в [28] было показано, что при превышении предела растворимости ионов  $Mn^{2+}$  в кристаллической решетке ZnO наблюдалось образование и агрегация кристаллов  $ZnMnO_3$  и увеличение дефектности структуры композиционных материалов. Это явление наблюдалось в [28] в композитах, содержащих  $\geq 15$  масс.% MnO.

В [33] было показано, что модифицирующие добавки Mn и Cu оказывают заметное влияние на спектры фотолюминесценции наночастиц ZnO, полученных из растворов, и их фотокаталитическую активность под действием УФ излучения. При этом наблюдаемое изменение свойств наночастиц ZnO зависит как от особенностей их синтеза, так и от концентрации вводимых модифицирующих ионов. На основании полученных экспериментальных результатов был сделан вывод о том, что с увеличением содержания модифицирующих добавок Cu и Mn фотокаталитическая активность наночастиц ZnO при воздействии УФ излучения несколько уменьшается.

На основании сопоставления данных работ [1,33] можно сделать вывод о том, что влияние модифицирующих добавок Mn и Cu на фотокаталитическую активность ZnO сильно зависит от длины волны возбуждающего излучения. Увеличение фотокаталитической активности наночастиц оксида цинка при введении этих модифицирующих ионов проявляется при использовании излучения с энергией фотонов, меньшей ширины запрещенной зоны ZnO.

Целью данной работы является исследование влияния добавок Mn и Cu на структурные, адсорбционные и фотокаталитические свойства материалов системы ZnO–MgO.

**Таблица 1.** Аналитический химический состав материалов

Образец	Аналитический химический состав порошков,			
	mol. %			
	ZnO	MgO	CuO	MnO
1	39.26	60.74	–	–
2	38.37	60.35	1.28	–
3	35.31	64.11	–	0.59
4	36.73	62.76	0.28	0.24
5	32.13	67.41	0.18	0.28

## Материалы и методы

Для синтеза композитов был использован полимерный золь-гель-метод. Водные растворы  $Zn(NO_3)_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $Mn(NO_3)_2$  (все ХЧ) смешивались с раствором поливинилпирролидона (ПВП, ЧДА,  $M_w = 25000–35000$ ). Полученный композиционный раствор перемешивался при комнатной температуре в течение 1 h. Далее раствор сушили при  $70^\circ C$  в течение 24 h, после чего полученные гели подвергались термообработке при  $550^\circ C$  в течение 2 h в воздушной атмосфере. Такой режим термообработки обеспечивает полное разложение нитратов металлов и ПВП и удаление газообразных продуктов [30].

Морфологию и элементный состав полученных оксидных порошков исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа Tescan Vega 3 SBH, оснащенного приставкой рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) Oxford INCA X-act. Установленный методом РСМА химический состав композитов приведен в табл. 1. Погрешность использованного спектрального оборудования приведена в табл. 2.

Кристаллическая структура материалов была исследована методом рентгенофазового анализа дифрактометром Rigaku Ultima IV при следующих параметрах: излучение  $CuK_\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), 40 kV, 30 mA, скорость сканирования  $2^\circ/\text{min}$ . Для оценки размеров кристаллитов в материалах использовалась формула Шеррера:

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

где  $d$  — средний размер кристаллита,  $K$  — безразмерный фактор формы частиц (для сферических частиц  $K = 0.9$ ),  $\lambda$  — длина волны излучения ( $CuK_\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  — ширина пика на полувысоте пика (в радианах),  $\theta$  — угол дифракции.

Известно [31], что химически активный синглетный кислород демонстрирует характеристическую флуоресценцию в ближнем ИК спектральном диапазоне ( $\lambda_{\text{max}} = 1270 \text{ nm}$ ). В настоящей работе люминесцентный метод, описанный в [31], использовался для изучения фотогенерации синглетного кислорода полученными

Таблица 2. Метрологические характеристики спектрального оборудования

Анализ	Прибор	Чувствительность	Погрешность	
			Относительная в диапазоне	%
РСМА	Oxford INCA X-act	0.01 масс.%	0.1–1.5 масс.%	35
			1.5–10 масс.%	30
			10–20 масс.%	10
			20–100 масс.%	5
Фотолюминесцентная спектроскопия	Perkin Elmer LS-50B	соотношение сигнал/шум 500:1	абсолютная для длины волны $\pm 1$ nm	
УФ видимая спектроскопия	Perkin Elmer Lambda 650 UV/VIS	для оптической плотности 0.001	абсолютная для оптической плотности $\pm 0.003$	

композиционными материалами под действием излучения видимого диапазона при применении светодиода HPR40E ( $\lambda = 405$  nm).

Водные растворы диазокрасителя Chicago Sky Blue (CSB) (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA), который был использован в качестве модельного органического загрязнения, применялись для оценки фотокаталитической активности синтезированных нами композитов. Этот краситель использовался ранее при исследованиях фотокаталитических свойств различных материалов [34,35]. Фотокаталитические свойства композитов исследовались при добавлении 0.005 g композита к 3 ml раствора красителя концентрацией 0.01 g/l. Кювета с раствором красителя и добавкой композита помещалась к источнику света, в качестве которого использовался узкополосный светодиод с длиной волны 395 nm. Концентрация красителя в растворе определялась спектрофотометрическим методом.

## Результаты и обсуждение

Исследования, проведенные методом рентгенофазового анализа, показали присутствие гексагональных кристаллов ZnO во всех композитах (рис. 1). Соотношение интенсивностей различных пиков кристаллов оксида цинка на дифрактограммах близко к стандартному (ICSD 067848). Расчеты, выполненные по формуле Шеррера, показали, что средний размер кристаллов ZnO во всех композитах не превышает 20 nm.

Ионы  $Zn^{2+}$  находятся в гексагональных кристаллах ZnO в тетраэдрической координации и ионный радиус  $Zn^{2+}(IV)$  составляет 0.6 Å [36]. Ионы  $Mg^{2+}(IV)$ ,  $Mn^{2+}(IV)$  и  $Cu^{2+}(IV)$  имеют ионные радиусы 0.57, 0.66, 0.57 Å соответственно [37] и могут замещать ионы цинка в кристаллах ZnO [28,38–40].

В табл. 3 приведены параметры элементарных ячеек кристаллов ZnO в различных материалах. Сопоставление с литературными данными показывает, что в кристаллах оксида цинка в синтезированных композитах наблюдается некоторое уменьшение значений  $c$ ,  $c/a$  и  $V$ ,

что может быть связано с деформацией кристаллической решетки ZnO внедряющимися в нее модифицирующими ионами. Уменьшение значений  $c/a$  в модифицированных кристаллах ZnO наблюдалось ранее [13,40,41].

На дифрактограммах наблюдаются также небольшие пики кубических кристаллов MgO (ICSD 067848). Ионы  $Mg^{2+}$  находятся в кубических кристаллах MgO в октаэдрической координации и ионный радиус  $Mg^{2+}(VI)$  составляет 0.72 Å [37]. Ионные радиусы  $Zn^{2+}(VI)$ ,  $Mn^{2+}(VI)$  и  $Cu^{2+}(VI)$  равны 0.74, 0.83 и 0.73 Å соответственно [37] и эти ионы могут замещать  $Mg^{2+}$  в структуре кубических кристаллов MgO. Размер кристаллитов MgO находится в диапазоне от 9 до 14 nm.

В табл. 4 приведены данные о положении пиков кристаллов MgO на дифрактограммах композитов и рассчитанные параметры элементарных ячеек этих кристаллов. Из приведенных данных видно, что пики на дифрактограммах сдвинуты в сторону меньших значений  $2\theta$  по сравнению со стандартными величинами (ICSD code 166273). Это позволяет предположить, что в структуре кристаллов MgO часть ионов магния могла быть замещена ионами большего размера ( $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) и элементарная ячейка в этих кристаллах немного увеличилась в размерах. Отсутствие пиков каких-либо соединений меди и марганца на дифрактограммах (рис. 1) дополнительно подтверждает это предположение. На рис. 2 представлена схема, иллюстрирующая влияние внедрения ионов  $Mn^{2+}$  на кристаллическую решетку MgO.

Рис. 3 демонстрирует электронно-микроскопические снимки композитов 1 (a), 2 (b) и 3 (c). Из рисунка видно, что все композиты имеют развитую губкообразную структуру. В работах [2,22] образование подобной структуры в материалах ZnO и ZnO–MgO, полученных полимерным золь-гель-синтезом, объяснялось сильным выделением газообразных продуктов при разложении нитратов металлов и ПВП при термообработке полимерных гелей в процессе синтеза оксидных материалов. Такая структура композитов обеспечивает эффективный контакт с окружающей средой, что является важным

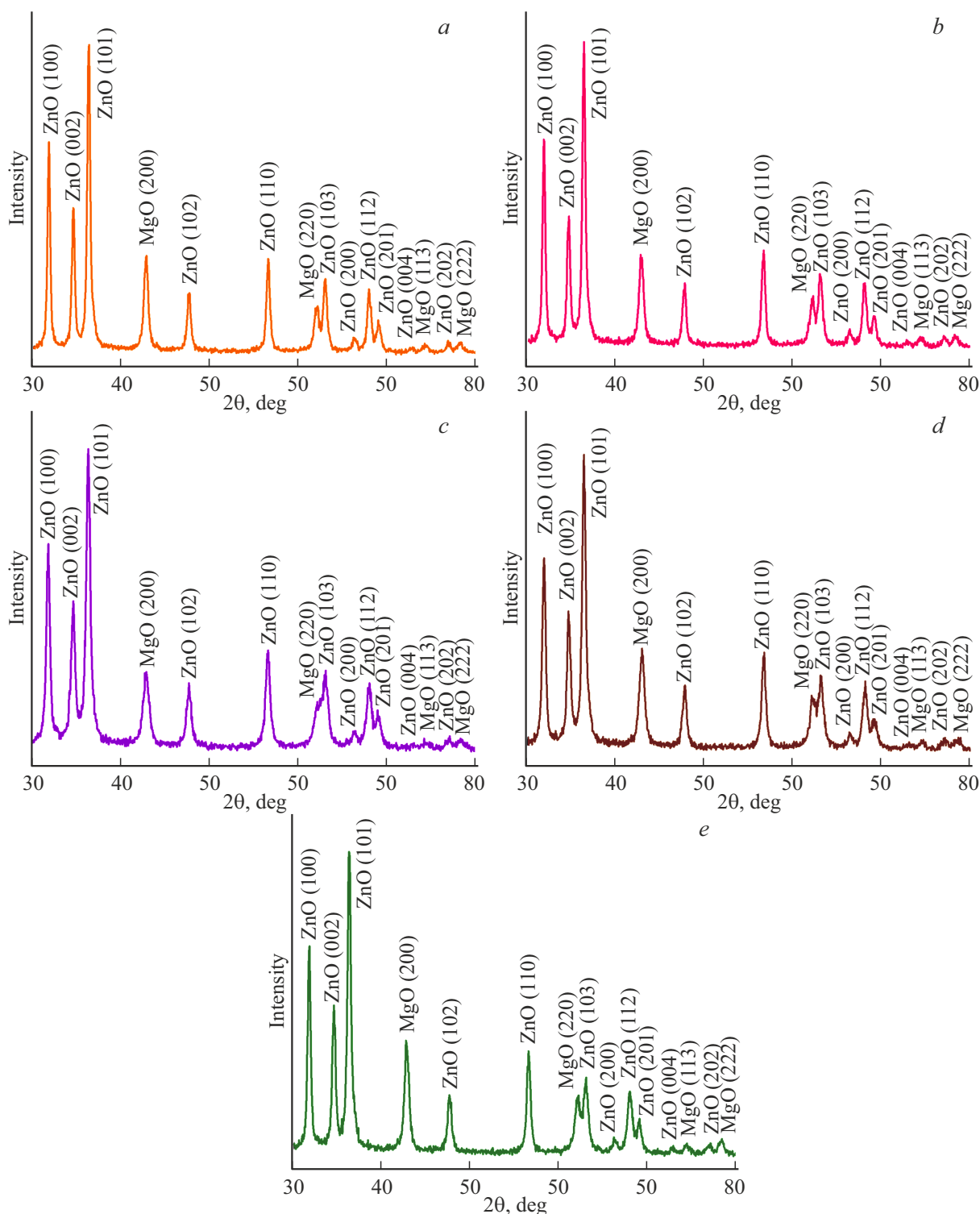


Рис. 1. Рентгенограммы композитов 1–5 (а–е соответственно).

при применении этих материалов в процессах адсорбции органических соединений и их фотокаталитического разложения.

Рис. 4 демонстрирует спектры флуоресценции композитов в ближней ИК области спектра при их возбуждении излучением видимого диапазона ( $\lambda = 405 \text{ nm}$ ).

На приведенных спектрах наблюдается характерная для синглетного кислорода полоса флуоресценции с максимумом  $\lambda_{\text{max}} = 1270 \text{ nm}$ , связанная с электронным переходом  $1\Delta_g - 3\Sigma_g$  [31]. Следует отметить, что эта флуоресценция наблюдается при возбуждении композитов синим светом ( $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ ) с энергией фо-

**Таблица 3.** Параметры элементарных ячеек кристаллов ZnO в различных материалах

Образец	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	<i>c/a</i>	Источник
1	3.2538	5.1955	47.637	1.5968	Настоящая работа
2	3.2528	5.1914	47.568	1.5960	Настоящая работа
3	3.2540	5.1892	47.585	1.5947	Настоящая работа
4	3.2533	5.1898	47.569	1.5952	Настоящая работа
5	3.2527	5.1908	47.561	1.5958	Настоящая работа
ZnO	3.2535	5.2151	47.81	–	ICSD 067848
ZnO	3.2501	5.2071	47.63	1.6021	[40]
ZnO	3.2487	5.1989	47.52	1.6003	[37]
ZnO	3.251	5.210	47.667	1.601	[23]
Zn <sub>0.99</sub> Mn <sub>0.01</sub> O	3.2500	5.2030	47.59	1.6009	[37]
Zn <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> O	3.2493	5.2023	47.57	1.6010	[37]
Zn <sub>0.99</sub> Mg <sub>0.01</sub> O	3.2518	5.2102	47.722	1.602	[41]
Zn <sub>0.98</sub> Mg <sub>0.02</sub> O	3.2518	5.2102	47.722	1.602	[41]
Zn <sub>0.95</sub> Mg <sub>0.05</sub> O	3.2522	5.2101	47.734	1.602	[41]
ZnO	3.2764	5.1874	–	1.5832	[39]
Zn <sub>0.996</sub> Mg <sub>0.004</sub> O	3.2795	5.1906	–	1.5827	[39]
Zn <sub>0.992</sub> Mg <sub>0.008</sub> O	3.2827	5.1907	–	1.5812	[39]
Zn <sub>0.988</sub> Mg <sub>0.012</sub> O	3.2922	5.1997	–	1.5794	[39]
Zn <sub>0.984</sub> Mg <sub>0.016</sub> O	3.3049	5.2122	–	1.5771	[39]
Zn <sub>0.980</sub> Mg <sub>0.020</sub> O	3.3081	5.2167	–	1.5770	[39]
Cu <sub>0.0417</sub> Zn <sub>0.9583</sub> O	3.272	5.284	–	1.5967	[36]
Cu <sub>0.0278</sub> Zn <sub>0.9722</sub> O	3.249	5.205	–	1.6020	[36]

тонов 3.06 eV, которая существенно меньше ширины запрещенной зоны ZnO (3.37 eV) и MgO (7.8 eV). Это явление может быть связано с влиянием структурных дефектов, которые часто присутствуют в дисперсных материалах и играют важную роль в генерации АФК и фотокаталитических процессах [16,31,42].

Для изучения адсорбционных свойств композитов их навески 0.01 г помещались в кювету, содержащую 3 мл раствора (0.01 г/л) красителя CSB. Рис. 5 демонстрирует кинетические зависимости адсорбции красителя CSB из водных растворов на поверхности композитов. Все синтезированные порошки показывают высокую адсорбционную активность и после 30 min с начала эксперимента в растворе остается только –20 % молекул красителя. Различие в скорости адсорбции красителя различными композитами невелико. Таким образом, химический состав в выбранных пределах практически не оказывает влияния на адсорбционную кинетику и адсорбция в ос-

**Таблица 4.** Положение наиболее интенсивных пиков кристаллов MgO на дифрактограммах композитов

Образец	<i>(hkl)</i>				
	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
MgO (ICSD 166273)	37.04	43.04	62.49	74.93	78.89
1	36.77	42.71	61.99	74.29	78.21
2	36.80	42.75	62.05	74.34	78.28
3	36.83	42.78	62.11	74.44	78.36
4	36.78	42.73	62.02	74.34	78.25
5	36.80	42.76	62.06	74.38	78.30
<i>R</i> , %	2.8	2.6	3.9	3.2	3.4

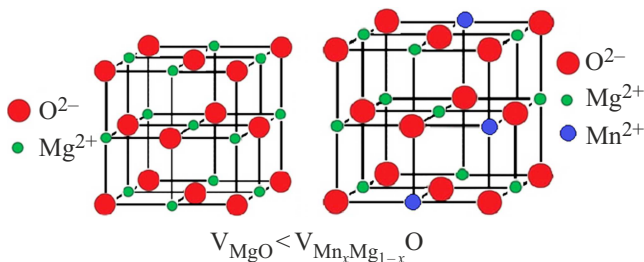
новном определяется близкой морфологией полученных композитов.

Модель Лагергрена [43] и кинетическое уравнение псевдопервого порядка часто применяются для описания кинетики адсорбции на поверхности фотокаталитических материалов:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t), \tag{2}$$

где  $q_t$  (mg/g) — количество красителя, адсорбированного 1 г сорбента за время  $t$ ;  $q_e$  (mg/g) — равновесная адсорбционная емкость сорбента;  $k$  (min<sup>-1</sup>) — константа скорости адсорбции псевдопервого порядка;  $t$  — продолжительность адсорбции (min).

Рис. 5, *b* показывает зависимости  $-\ln(q_e - q_t) = f(t)$ , полученные на основе экспериментальных данных по



**Рис. 2.** Иллюстративная схема расширения элементарной ячейки кристаллов MgO при внедрении в них ионов Mn<sup>2+</sup>.

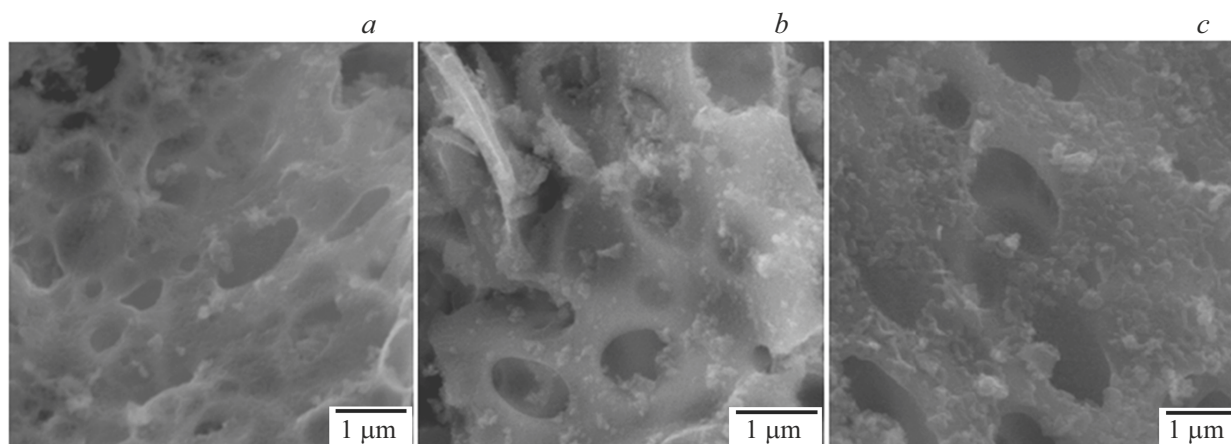


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки композитов 1–3 (*a–c* соответственно).

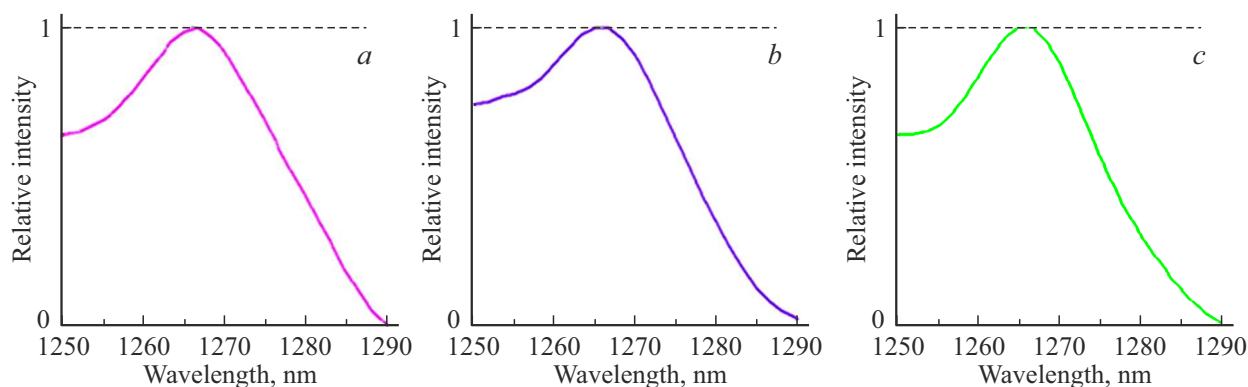


Рис. 4. Спектры флуоресценции композитов 1 (*a*), 3 (*b*), 5 (*c*) в ближней ИК области спектра. Длина волны возбуждения  $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ .

адсорбции красителя на поверхности композитов. Приведенные на рис. 5, *b* данные показывают, что уравнение (2) удовлетворительно описывает ( $R_2 > 0.9$ ) кинетику адсорбции красителя CSB на поверхности всех композитов. Этот факт согласуется с ранее опубликованными результатами [12] о том, что кинетика адсорбции красителя CSB на поверхности композита ZnO–MgO хорошо соответствует кинетическому уравнению псевдопервого порядка.

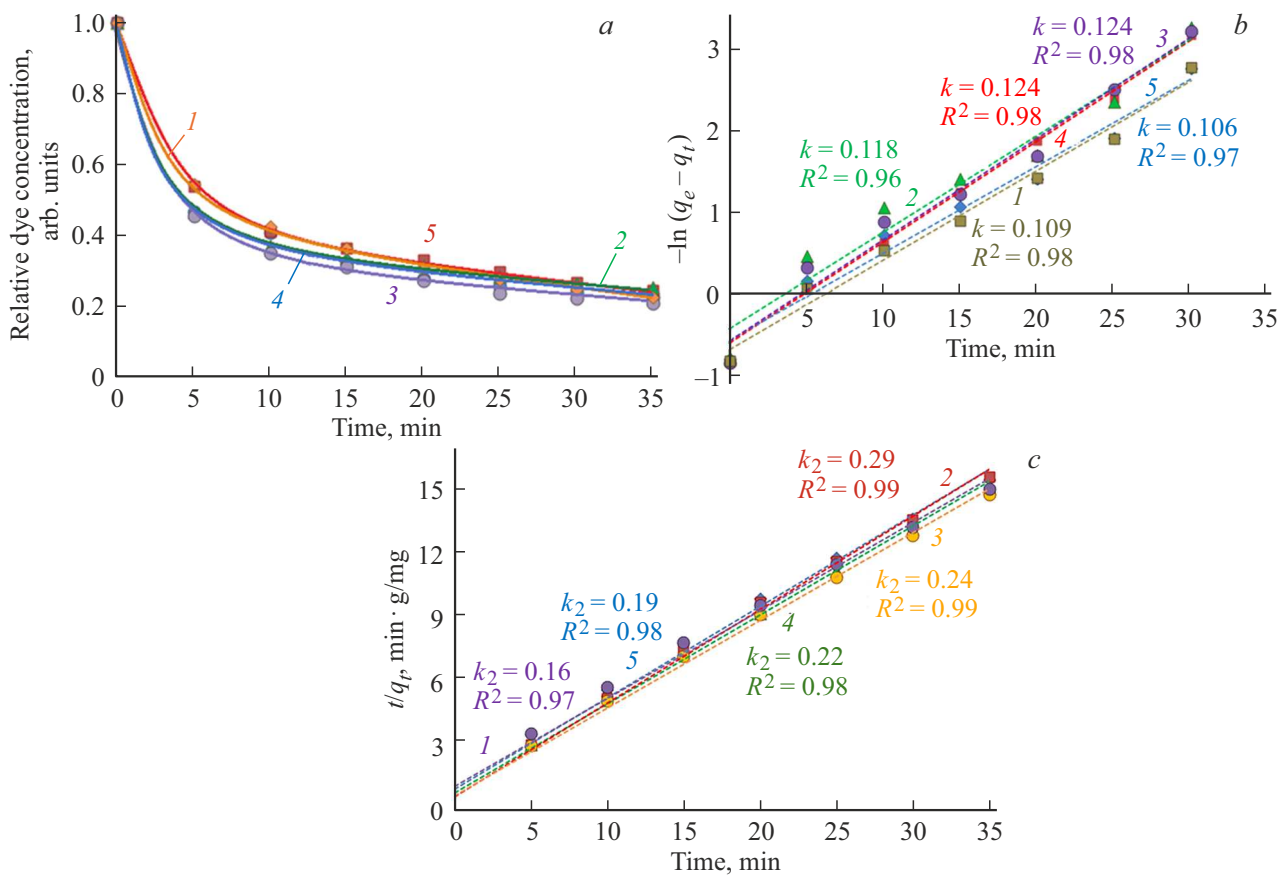
Многочисленные экспериментальные данные [12,42,44,45] показывают, что кинетическая модель адсорбции псевдвторого порядка также часто используется и более точно описывает кинетику адсорбции на поверхности различных материалов. В интегральной форме уравнение кинетики адсорбции псевдвторого порядка может быть записано [12,44] уравнением

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

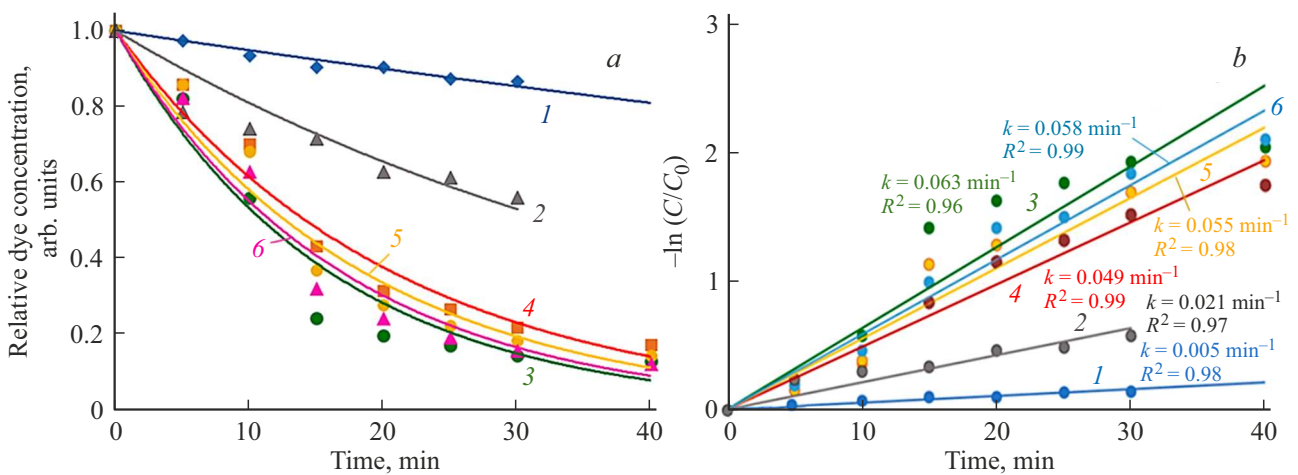
где  $k_2$  — константа скорости адсорбции псевдвторого порядка,  $q_e$  — максимальная равновесная адсорбционная емкость фотокатализатора (mg/g),  $q_t$  — содержание

адсорбированного красителя на поверхности фотокатализатора в момент времени  $t$  (mg/g). Рис. 5, *c* демонстрирует зависимости  $t/q_t = f(t)$  для адсорбции красителя на поверхности композитов. Видно, что кинетика адсорбции красителя на поверхности всех композитов хорошо описывается ( $R^2 > 0.9$ ) уравнением (3). Сравнение данных, представленных на рис. 5, *b, c* показывает, что уравнение псевдвторого порядка (3) лучше ( $R^2$  существенно больше) описывает кинетику адсорбции красителя, чем уравнение псевдопервого порядка (2).

Рис. 6, *a* демонстрирует кинетические зависимости обесцвечивания растворов красителя под действием излучения с длиной волны 395 nm в присутствии различных композитов. Из рисунка видно, что в отсутствие добавок композитов фотолиз красителя в растворе протекает медленно (рис. 6, *a*, кривая 1). Добавки композитов существенно ускоряют обесцвечивание растворов (рис. 6, *a*, кривые 2–6), при этом изменение химического состава композитов существенно влияет на кинетику фотокаталитического разложения красителя. На рис. 5, *a* и 6, *a* хорошо видно, что в случае адсорбции практически не наблюдается отличия



**Рис. 5.** (a) Кинетические зависимости адсорбции красителя CSB на поверхности композитов 1–5 (1–5 соответственно); (b) зависимости  $-\ln(q_e - q_t) = f(t)$  для адсорбции красителя CSB; (c) зависимости  $t/q_t = f(t)$  для адсорбции красителя CSB. Образцы 1–5 (1–5 соответственно).



**Рис. 6.** (a) Кинетические зависимости обесцвечивания растворов красителя CSB под действием излучения с длиной волны ( $\lambda_{\max} = 395 \text{ nm}$ ) в присутствии добавок различных композитов. Обесцвечивание растворов красителя: без добавок композитов (1); с добавками композитов: 1 (2), 2 (3), 3 (4), 5 (5), 4 (6). (b) Зависимости  $-\ln(C/C_0) = f(t)$ , рассчитанные на основании экспериментальных данных. Образцы: без добавок композитов (1); с добавками композитов: 1 (2), 2 (3), 3 (4), 5 (5), 4 (6).

в кинетических кривых  $C/C_0$  различных композитов (рис. 5, a), в то время как при облучении светом это различие существенно (рис. 6, a), что свидетель-

ствует о различии фотокаталитических свойств композитов. Также фотокаталитические зависимости, представленные на рис. 6, b, хорошо ( $R^2 > 0.95$ ) описыва-

ются кинетическим уравнением реакции псевдопервого порядка.

Таким образом, добавка в раствор красителя компонента **1**, не содержащего модифицирующих ионов меди и марганца, заметно увеличивает скорость фоторазложения красителя и после фотообработки раствора в течение 30 min разложению подвергается более 40% молекул CSB.

Использование композитов **2–5**, имеющих химический состав, близкий к композиту **1**, но содержащих модифицирующие ионы марганца и меди, обеспечивает существенное возрастание скорости фотокаталитического разложения красителя CSB. Применение этих композитов обеспечивает быстрое фотокаталитическое разложение красителя в растворе и при продолжительности фотообработки 30 min из раствора удаляется ~80% молекул CSB. Также заметное влияние на фотокаталитические свойства частиц ZnO модификацией ионами меди и марганца было показано ранее в [25]. Следует отметить, что скорость фотокаталитического разложения красителя CSB при применении синтезированных в настоящей работе композитов заметно превышает скорость разложения этого красителя, которая наблюдалась при использовании фотокатализатора системы ZnO–MgO в [12].

Одним из возможных механизмов наблюдаемой высокой фотокаталитической активности Mn- и Cu-содержащих композитов является повышение поглощения света на длине волны возбуждающего излучения (395 nm) при введении этих компонентов в состав композиционных материалов. Так, в работе [29] наблюдалось увеличение поглощения света на этой длине волны при модификации ZnO ионами марганца.

Для описания кинетики фотокаталитического разложения органических соединений в растворах часто используется кинетическое уравнение псевдопервого порядка, которое может быть записано [12,46] в виде

$$C/C_0 = e^{-kt}, \quad (4)$$

где  $C_0$  и  $C$  — начальная и текущая концентрации красителя (mmol),  $t$  — продолжительность облучения (min),  $k$  — константа скорости фотокаталитического разложения красителя ( $\text{min}^{-1}$ ).

На рис. 6, *b* приведены зависимости  $-\ln(C/C_0) = f(t)$ , полученные на основании данных, приведенных на рис. 6, *a*. Из рис. 6, *b* видно, что все зависимости линейны ( $R^2 \geq 0.96$ ). Необходимо отметить, что значения констант скорости фотокаталитического разложения красителя CSB, полученные при применении композитов **2–5**, содержащих модифицирующие ионы марганца и/или меди, достигают  $0.063 \text{ min}^{-1}$  и существенно превосходят значения  $k$ , наблюдаемые при использовании композита **1**. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что модификация композитов системы MgO–ZnO небольшими количествами ионов марганца и меди позволяет существенно

увеличить их фотокаталитическую активность при воздействии излучения видимого диапазона.

## Заключение

В процессе полимерного золь-гель-синтеза композитов системы MgO–ZnO модифицирующие ионы меди и марганца внедряются в кристаллические решетки ZnO и MgO, что приводит к их деформации. Синтезированные композиты характеризуются пористой структурой и способностью к фотогенерации химически активного синглетного кислорода под действием излучения видимого спектрального диапазона ( $\lambda = 405 \text{ nm}$ ).

Синтезированные композиты демонстрируют высокую скорость адсорбции из водных растворов диазокрасителя CSB. Кинетика процесса адсорбции хорошо описывается кинетическим уравнением псевдодвухого порядка.

Кинетика фотокаталитического разложения диазокрасителя CSB в присутствии композитов под действием излучения с длиной волны  $\lambda = 395 \text{ nm}$  описывается кинетическим уравнением псевдопервого порядка. Добавки композитов системы MgO–ZnO, модифицированных ионами меди и марганца, обеспечивают высокую скорость фотокаталитического разложения красителя (константа скорости разложения  $k = 0.049–0.063 \text{ min}^{-1}$ ).

## Список литературы

- [1] E.S. Araújo, M.F.G. Pereira, G.M.G. da Silva, G.F. Tavares, C.Y.B. Oliveira, P.M. Faia. *Toxics*, **11**, 658 (2023). DOI: 10.3390/toxics11080658
- [2] M.A. Gavrilova, D.A. Gavrilova, S.K. Evstropiev, A.A. Shelemanov, I.V. Bagrov. *Ceramics*, **6** (3), 1667–1681 (2023). DOI: 10.3390/ceramics6030103K
- [3] Е.А. Козлова, В.Н. Пармон. *Успехи химии*, **86** (9), 870–906 (2017). DOI: 10.1070/RCR4739
- [4] Samriti, R. Tyagi, O. Ruzimuradov, J. Prakash. *Mater. Chem. Phys.*, **307**, 128108 (2023). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.128108
- [5] N. Vela, M. Calín, M.J. Yáñez-Gascón, I. Garrido, G. Pérez-Lucas, J. Fenoll, S. Navarro. *J. Photochem. Photobiol. A*, **353**, 271–278 (2018). DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2017.11.040
- [6] C.S. Turchi, D.F. Ollis. *J. Catal.*, **122** (1), 178–192 (1990). DOI: 10.1016/0021-9517(90)90269-P
- [7] Y. Nosaka, A.Y. Nosaka. *Chem. Rev.*, **117** (17), 11302–11336 (2017). DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00161
- [8] T. Wang, H. Liu, X. Wang, L. Tang, J. Zhou, X. Song, L. Lv, W. Chen, Y. Chen, X. Li. *ACS Catal.*, **13** (21), 13902–13911 (2023). DOI: 10.1021/acscatal.3c01478
- [9] C. Zhang, X. Wang, J. Du, Z. Gu, Y. Zhao. *Adv. Sci.*, **8** (3), 2002797 (2021). DOI: 10.1002/advs.202002797
- [10] Y. Li, W. Zhang, J. Niu, Y. Chen. *ACS Nano*, **6**, 5164–5173 (2012). DOI: 10.1021/nn300934k
- [11] J. Ge, Y. Zhang, Y.-J. Heo, S.-J. Park. *Catalysts*, **9**, 122 (2019). DOI: 10.3390/catal9020122
- [12] D. Bulyga, S.K. Evstropiev. *Opt. Spectrosc.*, **130** (9), 1188–1196 (2022). DOI: 10.21883/eos.2022.09.54839.3617-22
- [13] B.M. Namooos, A.R. Mohamed, K.A. Ali. *J. Solid State Chem.*, **320**, 123834 (2023). DOI: 10.1016/j.jssc.2023.123834

- [14] T. Wang, B. Tian, B. Han, D. Ma, M. Sun, A. Hanif, D. Xia, J. Shang. *Energy & Environ. Mater.*, **5**, 711–730 (2022). DOI: 10.1002/eem2.12229
- [15] Ranjbari, K. Demeestere, F. Verpoort, K.-H. Kim, P.M. Heynderick. *Chem. Engin. J.*, **431** (4), 133349 (2022). DOI: 10.1016/j.cej.2021.133349
- [16] F. Achouri, S. Corbel, L. Balan, K. Mozet, E. Giroto, G. Medjahdi, M.B. Said, A. Ghrabi, R. Schneider. *Mater. Design.*, **101**, 309–316 (2016). DOI: 10.1016/j.matdes.2016.04.015
- [17] S. Lamkhao, S. Tandorn, G. Rujijanagul, C. Randorn. *Mater. Today Sust.*, **23**, 100482 (2023). DOI: 10.1016/j.mtsust.2023.100482
- [18] S.K. Evstropiev, A.V. Karavaeva, V.N. Vasilyev., N.V. Nikonorov, V.A. Aseev, K.V. Dukelskii, L.L. Lesnykh. *J. Mater. Sci. Engin. B*, **264**, 114877 (2021). DOI: 10.1016/j.jmse.2020.114877
- [19] S. Das, V.C. Srivastava. *Nanotechnol. Rev.*, **7** (3), 267–282 (2018). DOI: 10.1515/ntrev-2017-0144
- [20] J. Aliaga, N. Cifuentes, G. González, C. Sotomayor-Torres, E. Benavente. *Catalysts*, **8**, 374 (2018). DOI: 10.3390/catal8090374
- [21] H. Lachheb, F. Ajala, A. Hamrouni, A. Houas, F. Parino, L. Palmisano. *Catal. Sci. Technol.*, **7**, 4041–4047 (2017). DOI: 10.1039/c7cy01085k
- [22] A.A. Shelemanov, R.K. Nurayev, S.K. Evstropiev, V.M. Kiselev., N.V. Nikonorov. *Opt. Spectrosc.*, **129** (12), 1300–1305 (2021). DOI: 10.1134/S0030400X21090198
- [23] V. Etacheri, R. Roshant, V. Kumar. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **4** (5), 2717–2725 (2012). DOI: 10.1021/am300359h
- [24] A. Hamrouni, N. Moussa, F. Parrino, A. Di Paola, A. Hous, L. Palmisano. *J. Molec. Catal. A*, **390**, 133–141 (2014). DOI: 10.1016/j.molcata.2014.03.018
- [25] R. Ebrahimi, K. Hosseinsadeh, A. Maleki, R. Ghanbari, R. Rezaee, M. Safari, B. Shahmoradi, H. Daraci, A. Jafari, K. Yetilmezsoy, S.H. Puttaiah. *J. Environ. Health Sci. Engin.*, **17**, 479–492 (2019). DOI: 10.1007/s40201-019-00366-x
- [26] S. Evstropiev, A. Shelemanov, I. Bagrov, A. Karavaeva, K. Portnova, N. Nikonorov. *Catal. Res.*, **4** (3) (2024). DOI: 10.21926/cr.2403008
- [27] Vaishali Amrute, A. Monika, K.K. Supin, M. Vasundhara, Anupama Chanda. *RSC Adv.*, **14**, 32786–32801 (2024). DOI: 10.1039/d4ra05197a
- [28] M.V. Gallegos, M.A. Peluso, H. Thomas, L.C. Damonte, J. Sambeth. *J. Alloys Comp.*, **689**, 416–424 (2016). DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.07.283
- [29] Z. Gültekin, M. Alper, M.C. Hacısmailoğlu, C. Akay. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **34**, 438 (2023). DOI: 10.1007/s10854-023-09886-7
- [30] К.В. Дукельский, С.К. Евстропьев. *Оптический журнал*, **78**(2), 71–81 (2011). [K.V. Dukel'skii, S.K. Evstrop'ev. *J. Optical Technology*, **78** (2), 137–144 (2011). DOI: 10.1364/JOT.78.000137].
- [31] T. Daimon, Y. Nosaka. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 4420–4424 (2007). DOI: 10.1021/jp070028y
- [32] M.B. Hillyer, J.H. Jourdan, S. Nam, M.W. Easson, B.D. Condon. *Nanomater.*, **12**, 1621 (2022). DOI: 10.3390/nano12101621
- [33] И.А. Пронин, В.В. Донкова, Д.Ц. Димитров, И.А. Аверин, Ж.А. Пенчева, В.А. Мошников. *ФТП*, **48** (7) 868–874 (2014). [I.A. Pronin, V.V. Donkova, D.Tz. Dimitrov, I.A. Averin, J.A. Pencheva, V.A. Moshnikov. *Semiconductors*, **48** (7) 842–847 (2014). DOI: 10.1134/s1063782614070173].
- [34] Z. Zainal, L.K. Hui, M.Z. Hussein, Y.H. Taufiq-Yap, A.H. Abdullah, I. Ramli. *J. Hazard. Mater.*, **125**, 113–120 (2005). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.05.013
- [35] H. Morkoç, Ü. Özgür. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials, and Device Technology* (Wiley-VCH, Berlin, 2009). DOI: 10.1002/9783527623945
- [36] R.D. Shannon. *Acta Cryst.*, **32**, 751–767 (1976). DOI: 10.1107/s0567739476001551
- [37] Z. Ma, F. Ren, X. Ming, Y. Long, A.A. Volinsky. *Materials*, **12** (1), 196 (2019). DOI: 10.3390/ma12010196
- [38] O. Bilgili. *Acta Phys. Polonica A*, **136** (3), 460–466 (2019). DOI: 10.12693/APhysPolA.136.460
- [39] C.-Y. Tsay, M.-C. Wang, S.-C. Chiang. *Mater. Trans.*, **49** (5), 1186–1191 (2008). DOI: 10.2320/matertrans.MER2007334
- [40] L. Srinivasa Rao, T. Venkatappa Rao, Sd. Naheed, P. Venkateswara Rao. *Mater. Chem. Phys.*, **203**, 133–140 (2018). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.09.048
- [41] E.H. Kisi, M.M. Elcombe. *Acta Cryst. Struct. Commun.*, **45** (12), 1867–1870 (1989). DOI: 10.1107/S0108270189004269
- [42] R. Ullah, J. Dutta. *J. Hazard. Mater.*, **156** (1–3), 194–200 (2008). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.033
- [43] S. Lagergren. *Handlingar*, **24**, 1–39 (1898).
- [44] C. Tian, H. Zhao, H. Sun, K. Xiao, P.K. Wong. *Chem. Engin. J.*, **381**, 122760 (2020). DOI: 10.1016/j.cej.2019.122760
- [45] E.D. Revellame, D.L. Fortela, W. Sharp, R. Hernandez, M.E. Zappi. *Clean. Engin. Technol.*, **1**, 100032 (2020). DOI: 10.1016/j.clet.2020.100032
- [46] S. Phromma, T. Wutikhun, P. Kasamechonchung, T. Eksangsri, C. Sapcharoenkun. *Appl. Sci.*, **10**, 993 (2020). DOI: 10.3390/app10030993