

УДК 618.7.03;628.58;57.083

СТРУКТУРА, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ НАНОПОРОШКОВ ZnO, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ МАРГАНЦА

© 2024 г. М. А. Гаврилова^{а, *}, Д. А. Гаврилова^а, С. К. Евстропьев^{а, b, c}, Н. В. Никоноров^b

^аСанкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Московский пр-т, 24–26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^бУниверситет ИТМО, Кронверкский пр-т, 49, Санкт-Петербург, 197101 Россия

^сГосударственный оптический институт им. С.И. Вавилова, ул. Бабушкина, 36,
Санкт-Петербург, 192171 Россия

* e-mail: amonrud@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.09.2023 г.

После доработки 26.10.2023 г.

Принята к публикации 27.10.2023 г.

Синтезированы пористые наноконпозиты на основе оксидных соединений цинка и марганца и исследованы их структура, морфология, спектральные и фотокаталитические свойства. Показано, что пористые оксидные композиты обладают фотокаталитическими свойствами и состоят из нанокристаллов ZnO, Mn₃O₄ и ZnMn₂O₄ размером 20–40 нм. Внедрение ионов Mn²⁺ в кристаллическую решетку ZnO обуславливает увеличение объема элементарной ячейки кристаллов на 0.9%. Ширина запрещенной зоны композитов составляет 3.26 эВ. Кинетика фотокаталитического разложения в растворе красителя Chicago Blue Sky описывается уравнением псевдопервого порядка. В присутствии пористых наноконпозитов процессы окисления органических соединений протекают как на поверхности фотокатализаторов, так и в растворе. Синтезированные наноконпозиты могут быть перспективны для использования в фотокаталитических системах очистки воды и воздуха от органических загрязнений, а также для разложения воды на кислород и водород для водородной энергетики.

Ключевые слова: наноконпозиты, фотокатализ, нанокристаллы, оксиды

DOI: 10.31857/S0044457X24030128 EDN: YDSZAY

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия во всем мире проводятся интенсивные исследования по разработке и изучению свойств оксидных фотокаталитических материалов. Эти материалы используются для очистки и обеззараживания воды, воздуха, в водородной энергетике при разложении воды на кислород и водород, в качестве антибактериальных покрытий, а также в других практических приложениях.

Механизм фотокаталитического эффекта и антибактериальной активности, которые проявляются в оксидных полупроводниках (TiO₂, ZnO, SnO₂ и др.), состоит из нескольких стадий [1–3]:

- под действием света в материале происходит генерация электронно-дырочных пар;
- электронно-дырочные пары взаимодействуют на поверхности полупроводника с адсорбированными молекулами воды и кислорода, что приводит к формированию химически активных форм кислорода (Reactive Oxygen Species, ROS) [4–9]:

гидроксил- и пероксид-радикалов, синглетного кислорода;

- являясь сильными окислителями, ROS быстро разлагают органические соединения и разрушают болезнетворные микроорганизмы.

Адсорбция красителя на поверхности фотокатализатора является одной из важнейших стадий фотокаталитического процесса, в значительной мере определяющей его кинетику. Также по разложению красителя можно судить об эффективности фотокатализатора. Поэтому изучение кинетики адсорбции органических веществ на поверхности материалов являлось предметом многих исследований, посвященных фотокаталитическим процессам [3, 8–12].

Сильное влияние на фотокаталитическую активность оксидных материалов оказывает их морфология [3, 12–14]. Процессы формирования химически активных форм кислорода и их взаимодействие с адсорбированными органическими соединениями протекают на поверхности фотокатализаторов, и

увеличение их удельной поверхности существенно усиливает фотокаталитические свойства материалов. Поэтому перспективным является использование наноразмерных оксидных фотокатализаторов, обладающих высокой удельной поверхностью. Пористые наноразмерные оксидные полупроводники обладают высокой адсорбционной емкостью, хорошими фотокаталитическими и бактерицидными свойствами и очень эффективны для очистки водных сред от различных органических загрязнений [3, 9, 10, 14–17].

Известно, что оксид цинка и неорганические композиты на его основе являются одними из наиболее эффективных фотокатализаторов и обладают бактерицидными свойствами [8, 9, 14, 15, 18–24]. Однако ZnO является широкозонным полупроводником (ширина запрещенной зоны $\sim 3.36\text{--}3.37$ эВ [25]), что ограничивает его фотокаталитическую активность при облучении видимым светом. Кроме того, в однокомпонентных оксидных фотокатализаторах довольно интенсивно протекают процессы рекомбинации электронно-дырочных пар, что существенно снижает эффективность фотокатализа [26].

Использование фотокаталитических гетероструктур, состоящих из наночастиц различных полупроводниковых оксидов (ZnO–SnO₂ [22, 26], ZnO–SnO₂–Fe₂O₃ [8], ZnO–ZnMn₂O₄ [19]), позволяет уменьшить негативное влияние рекомбинационных процессов.

Оксидные соединения марганца также обладают фотокаталитическими свойствами [7, 19, 27, 28]. Модификация частиц ZnO ионами Mn²⁺ при зольгель синтезе позволила авторам [23] существенно повысить их фотокаталитическую активность. Магнитные фотокатализаторы на основе легированного марганцем диоксида титана были описаны в [28].

Для формирования наноразмерных оксидных фотокатализаторов часто используют жидкостные методы синтеза: осаждение из растворов [27], зольгель синтез [2, 15, 23], полимерно-солевой метод [8, 9, 14, 22] и др. [2, 16, 26].

Полимерно-солевой метод, основанный на использовании растворов солей металлов и растворимого органического полимера, является простым, экономичным и обеспечивает получение однородных дисперсных наноматериалов, обладающих высокими фотокаталитическими свойствами. Исследование возможности применения этого метода для формирования пористых фотокаталитических наноматериалов на основе оксида цинка, модифицированного оксидными соединениями марганца, и

изучение особенностей их структуры и свойств являются актуальной задачей.

Цель настоящей работы – полимерно-солевой синтез пористых нанокompозитов на основе оксидных соединений цинка и марганца и исследование их структуры, морфологии, спектральных и фотокаталитических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов для полимерно-солевого синтеза материалов использовали водные растворы Zn(NO₃)₂, Mn(NO₃)₂ и растворимого органического полимера поливинилпирролидона (ПВП, $M_w = 25000\text{--}35000$). Этот полимер образует в растворах металлополимерные комплексы с ионами металлов [29, 30], что способствует последующему получению однородных материалов [31]. Кроме того, в процессе термообработки ПВП вступает в окислительно-восстановительную реакцию с нитратами металлов, которая сопровождается образованием газообразных продуктов, что способствует формированию пористых оксидных материалов [9, 14].

Растворы смешивали при комнатной температуре в определенных объемах с учетом заданного мольного соотношения Zn : Mn (табл. 1) и затем подвергали сушке при 70°C. Полученные полимерно-солевые композиты термообработывали при 550°C в течение 2 ч. Такой температурно-временной режим термообработки обеспечивает полное разложение солей металлов и поливинилпирролидона [32].

Кристаллическая структура полученных порошков была изучена методом рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLAB 3 (CuK_α, 40 кВ, 44 мА, Япония). На основании данных рентгенофазового анализа проводили идентификацию фаз с использованием кристаллографической базы данных COD и расчет среднего размера частиц и величин деформаций кристаллических решеток методами Вильямсона–Холла и Халдер–Вагнера с применением программного обеспечения Rigaku SmartLAB Studio II.

Морфологию и элементный состав полученных композитов исследовали методами сканирующей

Таблица 1. Соотношение Zn : Mn в синтезированных образцах

Образец	Zn : Mn, мол. %
ZnMn9	91 : 9
ZnMn17	83 : 17
ZnMn50	50 : 50

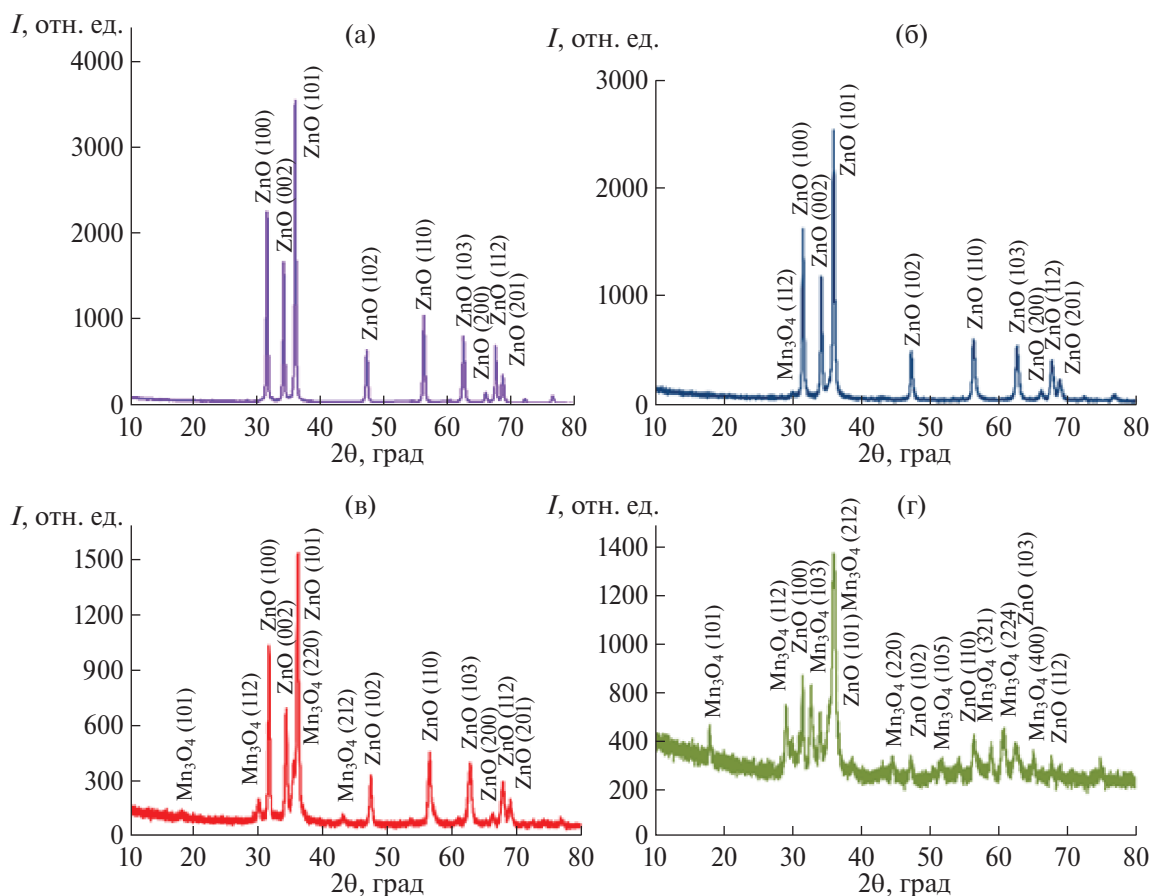


Рис. 1. Рентгенограммы порошков Zn (а) [9], ZnMn9 (б), ZnMn17 (в) и ZnMn50 (г).

электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа с использованием растрового электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH (Чехия), оснащенного приставкой рентгеноспектрального микроанализа Oxford INCA x-act (Великобритания).

Спектры диффузного отражения материалов были измерены с помощью спектрофотометра Perkin Elmer 900 UV/VIS/NIR (США).

Адсорбционные свойства полученных образцов исследовали в их суспензиях, полученных добавлением 0.0064 г порошка к 3 мл раствора красителя Chicago Sky Blue (Sigma Aldrich) с концентрацией 0.01 г/л и помещенных в кварцевую кювету. Эксперимент проводили без доступа света. Краситель Chicago Sky Blue (CSB) использовали ранее для оценки фотокаталитических свойств различных материалов [9, 11, 32]. В водных растворах красителя наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при $\lambda_{\text{max}} = 612$ нм. В работе [11] была приведена экспериментально определенная зависимость оптической плотности водных растворов CSB на этой длине волны от концентрации красителя. В настоящей работе эта зависимость была использована

для определения концентрации красителя в исследуемых растворах. Изменение концентрации красителя в ходе адсорбции на синтезированных порошках фиксировали с помощью спектрофотометра Perkin Elmer 900 UV/VIS/NIR.

Для оценки фотокаталитической активности полученных композитов аналогичные суспензии порошков подвергали воздействию света. В качестве источника излучения использовали узкополосный светодиод HPR40E (Тайвань) с максимумом длины волны при 405 нм. Расстояние между источником света и облучаемой кюветой составляло 7 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

Данные рентгенофазового анализа показали существенное влияние добавок оксидных соединений марганца на кристаллическую структуру полученных порошков. На рис. 1 приведены рентгенограммы образцов композитов с различным содержанием марганца. На всех дифрактограммах хорошо видны пики гексагональных кристаллов оксида цинка (COD #9004181).

Таблица 2. Расчетные значения среднего размера частиц и величин деформаций кристаллических решеток методами Вильямсона–Холла и Халдер–Вагнера в полученных порошках

Образец	Кристаллические фазы	Методы расчета			
		Метод Вильямсона–Холла		Метод Халдер–Вагнера	
		размер кристаллов, нм	деформация решетки, %	размер кристаллов, нм	деформация решетки, %
Zn [9]	ZnO	35.5	0.066	—	—
ZnMn9	ZnO	36.0	0.147	37.4	0.230
ZnMn17	Mn ₃ O ₄	20.0	0.025	13.1	0
	ZnO	36.9	0.168	29.3	0.191
ZnMn50	Mn ₃ O ₄	27.7	0.078	24.1	0.100
	ZnMn ₂ O ₄	18.5	0.069	15.2	0
	ZnO	36.3	0.189	33.9	0.184
	Mn ₃ O ₄	23.5	0.025	22.8	0
	ZnMn ₂ O ₄	28.9	0.143	21.8	0

Таблица 3. Параметры элементарных ячеек кристаллов ZnO в синтезированных оксидных композитах

Образец	Параметры элементарной ячейки кристаллов ZnO			
	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>	<i>V</i> , Å ³
ZnO (COD #9004181)	3.2533	5.2073	1.6006	47.730
Zn [9]	3.2504	5.2066	1.6018	47.639
ZnMn9	3.2572	5.2148	1.6010	47.912
ZnMn17	3.2542	5.2143	1.6023	47.821
ZnMn50	3.2569	5.2335	1.6069	48.077

В Mn-содержащих образцах наблюдаются пики тетрагональных кристаллов Mn₃O₄ (COD #1514121). Интенсивность пиков этих кристаллов возрастает с увеличением содержания марганца в материалах. Присутствие Mn₃O₄ в материалах указывает на частичное окисление ионов Mn²⁺ в процессе синтеза порошков. Аналогичное явление наблюдалось ранее в [33] при золь-гель синтезе Mn-содержащих композитов на основе оксида цинка.

Присутствие тетрагональных кристаллов ZnMn₂O₄ (COD #9012842) [34] в образцах ZnMn17 и ZnMn50 подтверждается наличием небольших пиков при 18.3°, 29.5°, 33.2° и 36.4°, соответствующих плоскостям (101), (112), (103) и (211). В образце ZnMn50 наблюдаются также слабые пики при 30.2° и 43.5°, соответствующие плоскостям (220) и (400) в кристаллах ZnMn₂O₄ [34].

В табл. 2 приведены результаты расчетов среднего размера частиц и величин деформаций кристаллических решеток методами Вильямсона–Холла и Халдер–Вагнера. Из этих данных видно, что увеличение содержания марганца в материалах слабо влияет на размер и величину деформаций кристаллов ZnO и Mn₃O₄ и приводит к росту формирующихся кристаллов ZnMn₂O₄.

В табл. 3 приведены данные о параметрах элементарных ячеек кристаллов ZnO в синтезированных оксидных композитах.

При вхождении ионов Mn²⁺ в структуру ZnO в [35] на рентгенограммах наблюдался сдвиг пиков этих кристаллов в сторону меньших значений 2θ. Это связано с расширением элементарной ячейки ZnO при замещении ионов Zn²⁺ (ионный радиус 0.74 Å) на большие по размеру ионы Mn²⁺ (ионный радиус 0.83 Å). При внедрении в ZnO меньших по размеру ионов Mn³⁺ (ионный радиус 0.65 Å) в [35] наблюдался сдвиг пиков ZnO в область больших значений 2θ, что отражает уменьшение размеров элементарной ячейки кристаллов.

Результаты, приведенные в [35], и полученные нами данные о параметрах элементарной ячейки кристаллов ZnO (табл. 3) позволяют предположить внедрение ионов Mn²⁺ в кристаллическую решетку этих кристаллов.

Электронно-микроскопический анализ и химический состав полученных композитов

По данным рентгеноспектрального микроанализа, химический состав всех синтезированных композитов близок к стехиометрическому (табл. 4).

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические снимки синтезированных порошков ZnMn9, ZnMn17 и ZnMn50. Видно, что полученные материалы являются пористыми, при этом размер пор во всех образцах варьируется от 0.2 до 5 мкм. Такая структура нанокомпозитов обеспечивает

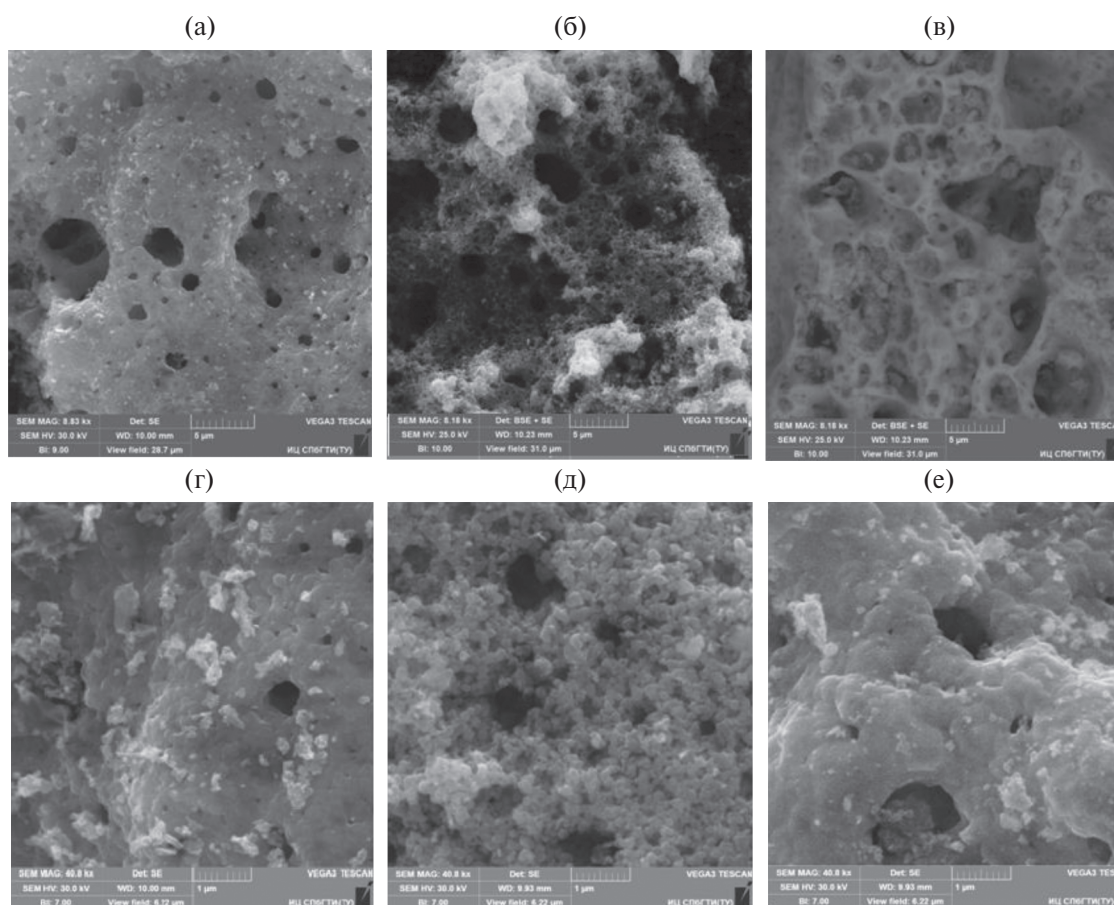


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки синтезированных порошков ZnMn9 (а, г), ZnMn17 (б, д) и ZnMn50 (в, е).

Таблица 4. Химический состав полученных образцов ZnMn9, ZnMn17 и ZnMn50

Образец	Элементный состав, ат. %	
	Zn	Mn
ZnMn9	91.6 ± 0.1	8.4 ± 0.1
ZnMn17	84.3 ± 0.1	15.7 ± 0.1
ZnMn50	50.3 ± 0.1	49.7 ± 0.1

эффективное взаимодействие внешней среды (воздуха или водных сред) с поверхностью полупроводникового материала, что является важным для фотокаталитических процессов.

Оптические спектры диффузного отражения и ширина запрещенной зоны

На рис. 3а–3в приведены спектры диффузного отражения от поверхности порошков Zn [9], ZnMn9 и ZnMn17. Видно, что для всех порошков резкое уменьшение отражения наблюдается при $\lambda < 380$ нм, что обусловлено поглощением света кристаллами оксида цинка в УФ-области спектра. Сравнение спектров отражения материалов в области 400–440 нм показывает, что композиты ZnMn9 и ZnMn17

характеризуются значительно меньшим отражением, чем порошок Zn. Это объясняется увеличением поглощения света в композитах, содержащих оксидные соединения цинка и марганца, по сравнению с чистым оксидом цинка, что наблюдалось ранее в работе [34].

Для анализа спектров была использована функция Кубелки–Мунка, F_{KM} :

$$F_{KM} = \frac{1 - R^2}{2R}, \quad (1)$$

где R – величина диффузного отражения материала, измеренная относительно абсолютно белого тела.

Значения ширины запрещенной зоны в синтезированных материалах были рассчитаны на основании полученных значений F_{KM} с использованием уравнения Таука [36]:

$$(F_{KM} \cdot hv)^2 = A \cdot (hv - E_g), \quad (2)$$

где hv – энергия фотонов, E_g – величина ширины запрещенной зоны, A – постоянная. Построение графиков $(F_{KM} \cdot hv)^2 = f(hv)$ использовалось для определения значений E_g .

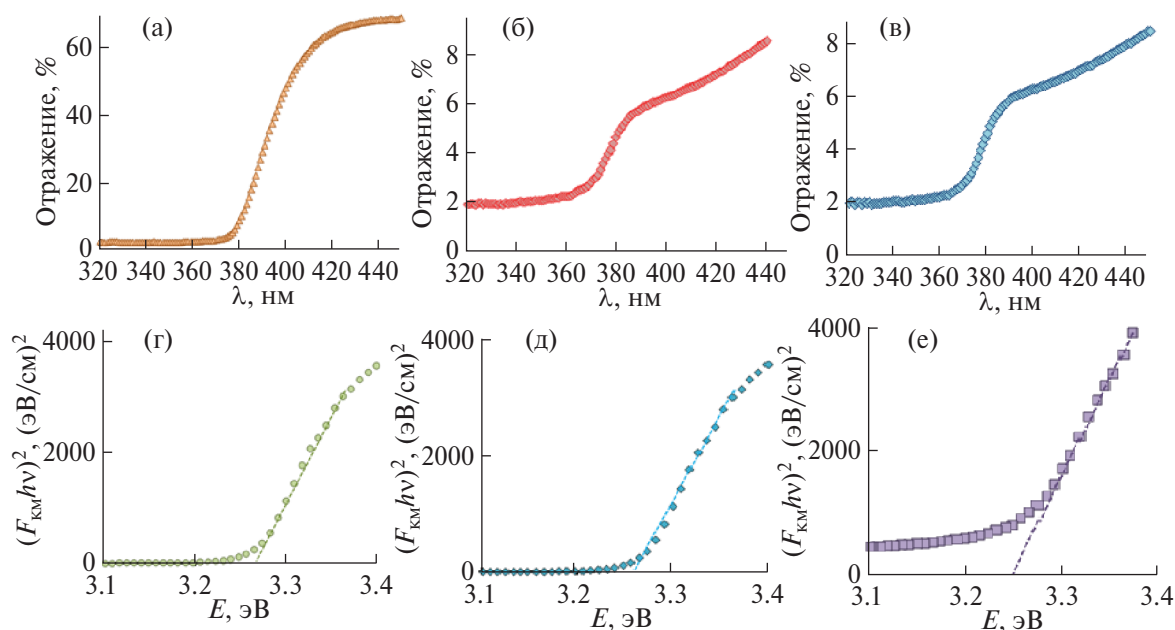


Рис. 3. Спектры диффузного отражения (а, б, в) и рассчитанные на основании их зависимости $(F_{\text{KM}} hv)^2 = f(h\nu)$ для образцов Zn (а, г), ZnMn9 (б, д) и ZnMn17 (в, е).

Зависимости $(F_{\text{KM}} \cdot hv)^2 = f(h\nu)$ для образцов Zn, ZnMn9 и ZnMn17 приведены на рис. 3г–3е. Для всех материалов значения E_g составляют 3.25–3.26 эВ, что близко к значению ширины запрещенной зоны ZnO (3.27 эВ) [25].

Адсорбция и фоторазложение красителя на поверхности нанокompозитов

Рис. 4 иллюстрирует изменения спектров поглощения красителя в растворах в процессе их облучения синим светом ($\lambda = 405$ нм). Облучение слабо изменяет спектр поглощения раствора, не содержащего фотокатализатора (рис. 4а). Добавка композита ZnMn9 в раствор существенно ускоряет разложение красителя при облучении (рис. 4б).

Кинетические зависимости фоторазложения красителя в растворе без добавок фотокатализаторов (кривая 1), а также в растворах, содержащих синтезированные нами композиты (кривые 2–4), показаны на рис. 5а. Из рисунка видно, что после 40 мин облучения концентрация красителя в растворах, содержащих добавки синтезированных композитов, снижается на 30–35%.

Кинетика фотокаталитического разложения красителей в растворах часто описывается моделью Ленгмюра–Хиншелвуда [8, 9, 37] и при низкой концентрации красителей ($C \ll 10^{-3}$ моль/л) аппроксимируется уравнением псевдопервого порядка:

$$-\ln(C/C_0) = k\tau, \quad (3)$$

где C и C_0 – текущая и начальная концентрация красителя, τ – время (мин), k – константа скорости фоторазложения. Из данных, приведенных на рис. 5а, видно, что уравнение (4) удовлетворительно (коэффициент детерминации $R^2 > 0.9$) описывает кинетику разложения красителя при использовании всех синтезированных нами композитов.

Из данных, представленных на рис. 5а, видно, что скорость фотокаталитического разложения красителя несколько уменьшается при увеличении содержания в композите соединений марганца. Так, константа скорости фоторазложения k составляет 0.012 мин^{-1} для композита ZnMn9 и уменьшается до 0.010 мин^{-1} для композита ZnMn50. Это небольшое уменьшение может быть связано как с меньшей скоростью адсорбции красителя на поверхности композитов с высоким содержанием соединений марганца, так и с меньшей интенсивностью фотогенерации ими химически активных форм кислорода.

На рис. 5б приведены кинетические зависимости адсорбции красителя в течение 40 мин на поверхности синтезированных нанокompозитов. Видно, что экспериментальные данные по кинетике адсорбции, полученные для различных композитов, близки и могут быть представлены одной кинетической кривой. Это может объясняться тем, что композиты имеют близкий химический состав и морфологию (рис. 2). Поэтому некоторое различие в кинетике фотокаталитического разложения кра-

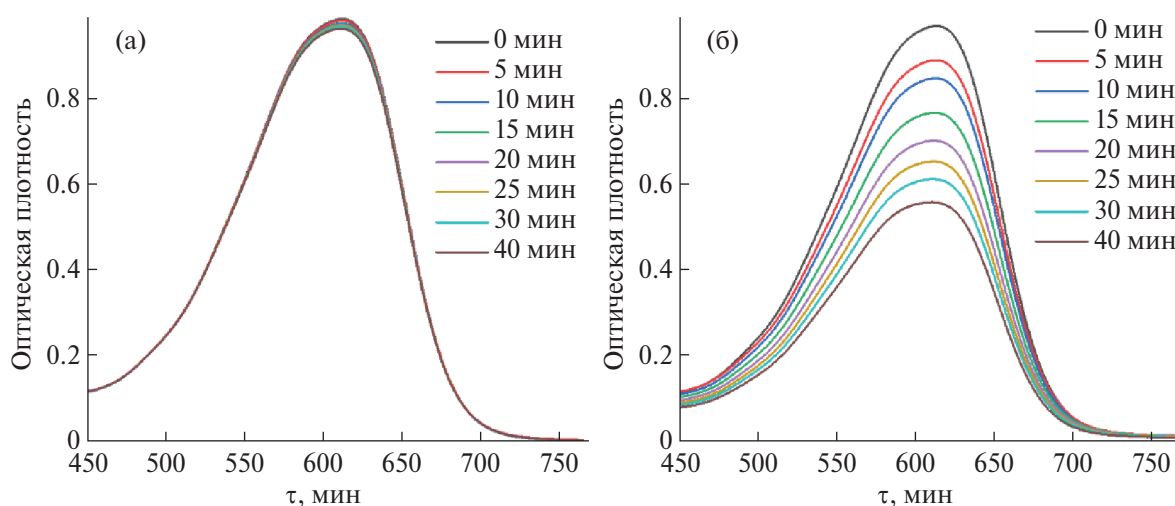


Рис. 4. Влияние облучения синим светом на спектры поглощения растворов красителя Chicago Sky Blue без добавок фотокатализатора (а), с добавкой композита ZnMn9 (б).

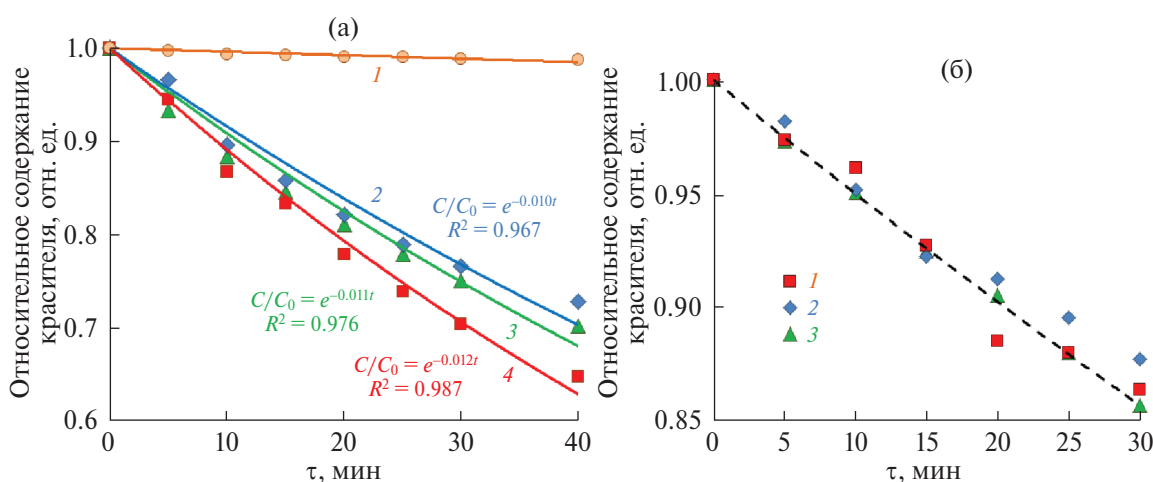


Рис. 5. а) Кинетические зависимости фоторазложения красителя в растворе без добавок фотокатализаторов (1), а также в растворах, содержащих композиты ZnMn9 (2), ZnMn17 (3) и ZnMn50 (4); б) Кинетические зависимости адсорбции красителя на поверхности композитов ZnMn9 (1); ZnMn17 (2); ZnMn50 (3).

сителя (рис. 5а) следует связывать с различием в процессах фотогенерации активных форм кислорода.

Сопоставление кинетических данных по фотокаталитическому разложению красителя (рис. 5а) и его адсорбции на поверхности композитов (рис. 5б) показывает, что процессы фотокатализа протекают быстрее, чем адсорбция. Это явление наблюдалось ранее в работах [8, 9, 11, 12, 38] и связано с тем, что молекулы красителя подвергаются окислению не только на поверхности фотокатализатора, но и в растворе. Полученные экспериментальные данные по фотокаталитическому разложению красителя CSB свидетельствуют о перспективности синтезированных композитов в системах очистки воды от органических загрязнений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимерно-солевым методом синтезированы пористые композиты, состоящие из нанокристаллов оксида цинка и оксидных соединений марганца. Исследована их структура, морфология, спектральные и фотокаталитические свойства. Показано, что полученные пористые оксидные композиты состоят из нанокристаллов ZnO, Mn₃O₄ и ZnMn₂O₄, имеющих размер 20–40 нм. Ширина запрещенной зоны этих материалов близка к величине запрещенной зоны ZnO и составляет ~3.26 эВ. На примере фоторазложения красителя Chicago Blue Sky продемонстрировано, что полученные нанокompозиты обладают фотокаталитическими свойствами. Это свидетельствует о том, что синтезированные нанопо-

рошки системы ZnO–ZnMn₂O₄ перспективны для применения в медицине в качестве антибактериальных материалов, в фотокаталитических системах очистки воды и воздуха от органических загрязнений, а также в процессах разложения воды на кислород и водород для водородной энергетики.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана грантом РФФ № 20-19-00559.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Byrne C., Subramanian G., Pillai S.C.* // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 3531.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.080>
2. *Ge J., Zhang Y., Heo Y.-J. et al.* // Catalysts. 2019. V. 9. P. 122. <https://doi.org/10.3390/catal9020122>
3. *Haleem A., Shafiq A., Chen S.-Q. et al.* // Molecules. 2023. V. 28. P. 1081.
<https://doi.org/10.3390/molecules28031081>
4. *Li Y., Zhang W., Niu J. et al.* // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 5164. <https://doi.org/10.1021/nn300934k>
5. *Turchi C.S., Ollis D.F.* // J. Catal. 1990. V. 122. P. 178.
6. *Hayyan M., Hashim M.A., Al Nashef I.M.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 3029.
7. *Belousov A.S., Suleimanov E.V., Parkhacheva A.A. et al.* // Solid State Sci. 2022. V. 132. P. 106997.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106997>
8. *Khomutinnikova L., Evstropiev S., Meshkovskii I. et al.* // Ceramics. 2023. V. 6. P. 886.
<https://doi.org/10.3390/ceramics6020051>
9. *Gavrilova M., Gavrilova D., Evstropiev S. et al.* // Ceramics. 2023. V. 6. P. 1667.
<https://doi.org/10.3390/ceramics6030103>
10. *Lin Y.-H., Weng C.-H., Tseng J.-H. et al.* // Int. J. Photoenergy. 2016. V. 2016. P. 3058429.
<https://doi.org/10.1155/2016/3058429>
11. *Саратовский А.С., Булыга Д.В., Евстропьев С.К. и др.* // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 1. С. 16.
12. *Wang T., Tian B., Han B. et al.* // Energy & Environ. Mater. 2022. V. 5. P. 711.
<https://doi.org/10.1002/eem2.12229>
13. *Sun Y., Chen L., Bao Y. et al.* // Catalysts. 2016. V. 6. P. 188.
<https://doi.org/10.3390/catal6120188>
14. *Shelemanov A.A., Evstropiev S.K., Karavaeva A.V. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 276. P. 125204.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125204>
15. *Pall B., Sharon M.* // Mater. Chem. Phys. 2002. V. 76. P. 82.
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00514-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00514-4)
16. *Ferreira S.H., Morais M., Nunes D. et al.* // Materials. 2021. V. 14. № 9. P. 2385.
<https://doi.org/10.3890/ma14092385>
17. *Liu D., Lv Y., Zhang M. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 15377.
18. *Deng H., Fei X., Yang Y. et al.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 409. P. 127377.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127377>
19. *Alhaddad M., Mohamed R.M.* // Appl. Nanosci. 2020. V. 10. P. 2269.
<https://doi.org/10.1007/s13204-020-01359-1>
20. *Тумов В.В., Лусаченко А.А., Акоюян И.Х. и др.* // Физика тв. тела. 2019. Т. 61. № 11. С. 2158.
21. *Das A., Malakar P., Nair R.G.* // Mater. Lett. 2018. V. 219. P. 76.
22. *Evstropiev S.K., Lesnykh L.V., Karavaeva A.V. et al.* // Chem. Eng. Process. 2019. V. 142. P. 107587.
23. *Ullah R., Dutta J.* // J. Hazard. Mater. 2008. V. 156. P. 194.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.033>
24. *Бакина О.В., Чжоу В.Р., Иванова Л.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 401.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601249>
25. *Morkoş H., Özgür Ü.* Zinc oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. ISBN: 978-3-527-40813-9
26. *Zhu L., Hong M., Ho G.W.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 11609.
<https://doi.org/10.1038/srep11609>
27. *Qiu M., Chen Z., Yang Z. et al.* // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. № 10. P. 2557.
<https://doi.org/10.1039/C8CY00436F>
28. *Железнов В.В., Ткаченко И.А., Зиятдинов А.М. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 1. С. 105.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22100518>
29. *Волкова Н.А., Евстропьев С.К., Никоноров Н.В. и др.* // Опт. и спектр. 2019. Т. 127. Вып. 4. С. 687.
30. *Naseri M., Dehjangi A., Kamari H.M. et al.* // Metals. 2016. V. 6. № 8. P. 181.
31. *Koczur K.M., Mourdikoudis S., Polavarapu L.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 41. P. 17883.
32. *Evstropiev S.K., Karavaeva A.V., Dukelskii K.V.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 9091.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.116>
33. *Deraz N.M.* // Acta Phys. Pol. 2019. V. 136. № 1. P. 1460.
34. *Sambandam B., Michael R.J.V., Manoharan P.T.* // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 13935.
<https://doi.org/10.1039/C5NR02666K>
35. *Sebayang K., Aryanto D., Simbolon S.* // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 309. P. 012119.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/309/1/012119>
36. *Tauc J., Grigorovici R., Vanacu A.* // Phys. Status Solidi. 1966. V. 15. P. 627.
37. *Агафонов А.В., Редозубов А.А., Козик В.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 8. С. 1001.
38. *El Mouchtari E.M., Bahsis L., El Mersly L. et al.* // Int. J. Environ. Res. 2021. V. 15. P. 135.
<https://doi.org/10.1007/s41742-020-00300-2>

STRUCTURE, ADSORPTIVE AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF POROUS ZnO NANOPOWDERS MODIFIED BY OXIDE COMPOUNDS OF MANGANESE

M. A. Gavrilova^a, D. A. Gavrilova^a, S. K. Evstropiev^{a, b, c}, and N. V. Nikonorov^b

^a Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint-Petersburg, 190013 Russia

^b ITMO University, Saint-Petersburg, 197101 Russia

^c JVC "RPA Vavilov State Optical Institute", Saint-Petersburg, 192171 Russia

*e-mail: amonrud@yandex.ru

Porous nanocomposites based on oxide compounds of zinc and manganese are synthesized and their structure, morphology, spectral and photocatalytic properties are studied. It is shown that the resulting porous oxide composites have photocatalytic properties and consist of ZnO, Mn₃O₄ and ZnMn₂O₄ nanocrystals with a size of 20–40 nm. The introduction of Mn²⁺ ions into the crystal lattice of ZnO causes an increase in the size of the unit cell of crystals. The band gap of the composites is 3.26 eV. The kinetics of photocatalytic decomposition in a Chicago Blue Sky dye solution is described by a pseudo-first order equation. In the presence of porous nanocomposites, the processes of oxidation of organic compounds proceed both on the surface of photocatalysts and in solution. The synthesized nanocomposites are promising for use in photocatalytic systems for water purification from organic contaminants.

Keywords: nanocomposites, photocatalysis, nanocrystals, oxides