

Исследование механизма фотокаталитической активности оксида цинка в присутствии синтетического цеолита

Валентина Ивановна Логанина¹, Антон Дмитриевич Рыжов¹,
Игорь Александрович Пронин², Андрей Андреевич Карманов²,
Надежда Дмитриевна Якушова²

¹ Пензенский государственный университет архитектуры и строительства (ПГУАС); г. Пенза, Россия;

² Пензенский государственный университет (ПГУ); г. Пенза, Россия

АННОТАЦИЯ

Введение. Исследованы закономерности изменения фотокаталитической активности оксида цинка ZnO в присутствии синтетического цеолита. Приведены сведения о фотокаталитических свойствах поверхности известкового покрытия на основе состава с добавкой оксида цинка и синтетического цеолита.

Материалы и методы. Использован комплекс общенаучных методов исследования. При разработке рецептуры отделочного состава применяли известь с активностью 83 %. В качестве синтетического цеолита — алюмосиликатную добавку, полученную добавлением микродисперсных порошков алюминия в натриевое жидкое стекло с силикатным модулем 2,9 при температуре 60 °C в течение 90 мин. Фотокаталитическая активность ZnO с применением синтетического цеолита изучалась путем фотодеструкции красителя метиленового синего под действием УФ-света. Использованы методы, представленные в научно-технической литературе. Спектроскопические исследования образцов проводили на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 1201 (ООО «Инфраспек», Россия) и спектрофотометре СФ-56.

Результаты. Установлено повышение фотокаталитических свойств поверхности известкового покрытия на основе состава с применением оксида ZnO и синтетического цеолита. Определена оптическая ширина запрещенной зоны ZnO. Выявлено, что оптическая ширина запрещенной зоны оксида цинка в сочетании с синтетическим цеолитом составляет 2,96 и 2,70 эВ, что существенно меньше значения 3,37 эВ, характерного для оксида цинка.

Выводы. Для придания самоочищающихся свойств известкового покрытия предложено вводить в рецептуру фотокатализатор оксид цинка совместно с добавкой на основе синтетического цеолита.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: фотокатализ, оксид цинка, синтетический цеолит, известковое покрытие, УФ-облучение, оптическая ширина запрещенной зоны, легирование цинка

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Логанина В.И., Рыжов А.Д., Пронин И.А., Карманов А.А., Якушова Н.Д. Исследование механизма фотокаталитической активности оксида цинка в присутствии синтетического цеолита // Вестник МГСУ. 2024. Т. 19. Вып. 11. С. 1758–1769. DOI: 10.22227/1997-0935.2024.11.1758-1769

Автор, ответственный за переписку: Валентина Ивановна Логанина, loganin@mail.ru.

Study of the mechanism of photocatalytic activity of zinc oxide in the presence of synthetic zeolite

Valentina I. Loganina¹, Anton D. Ryzhov¹, Igor A. Pronin², Andrej A. Karmanov²,
Nadezhda D. Yakushova²

¹ Penza State University of Architecture and Construction (PSUAC); Penza, Russian Federation;

² Penza State University; Penza, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. The regularities of changes in the photocatalytic activity of zinc oxide ZnO in the presence of synthetic zeolite are investigated. The data on the photocatalytic properties of the surface of lime coating based on the composition with the addition of zinc oxide and synthetic zeolite are presented.

Materials and methods. A complex of general scientific research methods was used. Lime with activity of 83 % was used in the development of the formulation of the finishing composition. An aluminosilicate additive was used as a synthetic zeolite, obtained by adding microdispersed aluminum powders to sodium liquid glass with silicate module of 2.9 at a temperature of 60 °C for 90 minutes. The photocatalytic activity of ZnO using synthetic zeolite was studied by photodegradation of methylene blue dye under the action of UV light. The methods presented in the scientific and technical literature were used. Spectroscopic studies of the specimens were carried out on an FSM 1201 IR Fourier spectrometer (LLC "Infraspek", Russia) and an SF-56 spectrophotometer.

Results. An increase in the photocatalytic properties of the surface of a lime coating based on a composition using ZnO oxide and synthetic zeolite was established. The optical band gap of ZnO was determined. It was revealed that the optical

band gap of zinc oxide in combination with synthetic zeolite is 2.96 and 2.70 eV, which is significantly less than the value of 3.37 eV characteristic of zinc oxide.

Conclusions. To impart self-cleaning properties to lime coatings, it is proposed to introduce zinc oxide into the formulation of the photocatalyst together with an additive based on synthetic zeolite.

KEYWORDS: photocatalysis, zinc oxide, synthetic zeolite, lime coating, UV irradiation, optical band gap, zinc doping

FOR CITATION: Loganina V.I., Ryzhov A.D., Pronin I.A., Karmanov A.A., Yakushova N.D. Study of the mechanism of photocatalytic activity of zinc oxide in the presence of synthetic zeolite. *Vestnik MGSU* [Monthly Journal on Construction and Architecture]. 2024; 19(11):1758-1769. DOI: 10.22227/1997-0935.2024.11.1758-1769 (rus.).

Corresponding author: Valentina I. Loganina, loganin@mail.ru.

ВВЕДЕНИЕ

В условиях внешних воздействий на поверхность в ряде случаев наблюдается частичное разрушение штукатурного покрытия, проявляющееся в виде загрязнений, изменения цвета, отслоений или сетки из мелких волосяных трещин. Экологические проблемы, такие как загрязнение воздуха, побудили к применению в строительстве самоочищающихся покрытий. Одно из ключевых преимуществ — их способность уменьшать уровни загрязнения воздуха. Исследования показывают, что фасады многоэтажных домов, обработанные этим покрытием, могут эффективно уменьшать концентрации вредных газов. Существует два типа самоочищающегося покрытия: гидрофобное и гидрофильное [1–4]. Самоочищающееся гидрофобное покрытие отталкивает пыль и грязь, скатывая частицы со своей поверхности. Самоочищающееся гидрофильное покрытие с помощью механизма фотокатализа уменьшает количество загрязняющих веществ и пыли на его поверхности под воздействием УФ-излучения [5, 6].

Механизм фотокаталитической реакции базируется на образовании электронно-дырочной пары. При освещении фотокатализатора фотовозбужденный электрон мигрирует из валентной зоны в зону проводимости и образуются дырки в валентной группе, эти дырки могут генерировать гидроксильные радикалы.

Существует множество полупроводников, которые можно использовать в качестве фотокатализаторов, это TiO_2 , ZnO , WO_3 и Fe_2O_3 . Для создания самоочищающихся покрытий широкое применение в рецептуре отделочных составов нашел оксид титана (TiO_2) [7, 8]. TiO_2 имеет ширину запрещенной зоны 3,2 эВ и поглощает свет в широком диапазоне частот. Известны также композиционные фотокаталитические добавки, в частности системы TiO_2 – SiO_2 . Их фотокаталитическая активность не уступает активности промышленных фотокатализаторов на основе анатаза. Попытки перейти от УФ-излучения к видимому свету привели к созданию технологии легирования TiO_2 . Для улучшения фотокаталитических характеристик под прямыми солнечными лучами TiO_2 часто легируют или смешивают с различными материалами, например, неметаллами, металлами, оксидами металлов и т.д. [9, 10].

Например, пленки TiO_2 , легированные 5%-ным Ni, демонстрируют повышенное светопропускание в видимой и ближней ИК-областях и более низкий коэффициент отражения. Легирование TiO_2 атомами металлов, таких как V, изменяет его электронную структуру и влияет на его фотоактивность. Кроме того, в результате восстановления O_2 на поверхности TiO_2 образуются супероксидные свободные радикалы (O^{2-}), которые являются сильными окислителями органических загрязнений.

В последние годы привлекает большое внимание в применении фотокаталитических технологий полупроводник оксид цинка ZnO , поскольку он дешевле, имеет более высокую квантовую эффективность, экологически безопасен и обладает хорошей фотокаталитической активностью. Однако ZnO имеет большую запрещенную зону, около 3,37 эВ, так что он может поглощать только УФ-свет с длиной волны менее 387 нм [11, 12]. Чтобы увеличить активность ZnO в видимой области можно использовать различную модификацию поверхности, включая легирование металлами, неметаллическими элементами и оксидами металлов. Легирование переходными (Cu, Ni, Co, Mn и др.) или благородными металлами (Ag, Pd) — эффективный метод изменения физических, химических и поверхностных свойств фотокатализатора оксида цинка ZnO . Активированный ZnO , легированный медью (1,5 мас. %), проявляет большие фотокаталитические свойства при обесцвечивании красителя за счет более высокой удельной поверхности и улучшения разделения носителей заряда. Модифицированный серебром ZnO показывает примерно в четыре раза большую фотокаталитическую активность.

Наноккомпозит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ характеризуется увеличенной шириной запрещенной зоны и активен при освещении видимым светом [13]. Наноккомпозиты $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ проявляют превосходную фотокаталитическую активность при разложении красителя родамина В под воздействием естественного солнечного излучения. Деградация за 3 ч была достигнута на 95 % [14].

Для повышения эффективности самоочищения покрытий предложено применение в рецептуре фотокатализаторов, полученных путем осаждения их частиц на инертные носители [15–22].

Интересно исследование возможности использования синтетических цеолитов в качестве носи-

телей при получении фотокатализатора на основе оксида цинка. Авторами разработана технология синтеза синтетических цеолитов, заключающаяся в добавлении микродисперсных порошков алюминия в натриевое жидкое стекло при температуре 60–90 °С в течение 30–120 мин [23, 24]. Синтезируемая добавка представляет собой легкий порошок светло-серого цвета (размер частиц 2–20 мкм), с насыпной плотностью $0,55 \pm 0,05$ г/см³. Рентгенофазовый анализ показал, что минеральный состав образца в основном представлен наноструктурированным кремнеземом и алюмосиликатами натрия. Аморфная фаза — алюминатом натрия. Содержание аморфной фазы составляет 83 %. Выявлено высокое содержание оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , составляющее соответственно 51,03; 36,36; 11,89 %. Изучен характер энергетических свойств поверхности добавки. Установлено, что кислотно-основной центр поверхности образца добавки характеризуется преобладанием центров по Бренстеду. Проведенные исследования подтвердили эффективность применения данной добавки в известковых сухих строительных смесях. Определено, что максимальная прочность известковых композитов достигается при введении добавки в количестве 10 % от массы извести, составляющей в возрасте 28 сут воздушно-го твердения $R_{сж} = 2,71$ МПа [25–27].

Высокое содержание SiO_2 , Al_2O_3 , а также результаты исследований кислотно-основных свойств поверхности алюмосиликатной добавки указывают на способность к активному взаимодействию с фотокатализатором. Полученные данные позволяют сделать вывод, что синтезируемая добавка на основе алюмосиликатов способна выступать в качестве носителя для фотокатализатора.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Отделочный состав готовили с использованием следующих материалов: известь с активностью 83 % с удельной поверхностью 13 478 см²/г. В качестве наполнителя применяли перлитовый песок (ГОСТ 10832–91 «Песок и щебень перлитовые вспученные. Технические условия»). Содержание песка составляло 15 % от массы извести.

В качестве синтетического цеолита применяли алюмосиликатную добавку, полученную путем добавления микродисперсных порошков алюминия в натриевое жидкое стекло с силикатным модулем 2,9 при температуре 60 °С в течение 90 мин. При оценке свойств добавки был проведен анализ гранулометрического состава с помощью Fritsch particle sizer Analysette 22. Полученные данные показывают, что 2,48 % составляют частицы размером менее 0,010–2,0 мкм, содержание частиц размером 2,0–80,0 мкм — 68,18 %.

Фотокатализатором в работе служил оксид цинка ZnO. Для исследования закономерностей измене-

ния фотокаталитической активности оксида цинка в зависимости от удельной поверхности применяли механический помол в планетарной мельнице. Удельную поверхность ZnO определяли с помощью прибора ПСХ-10а.

Применяли два способа получения фотокатализатора, иммобилизованного на носителе. Первый способ — механическое смешивание оксида цинка с алюмосиликатной добавкой, второй — добавление ZnO в процессе синтеза алюмосиликатной добавки.

Фотокаталитическую активность ZnO исследовали путем фотодеструкции красителя метиленового синего (МС) под действием УФ-света. Эксперименты проводили с применением УФ-лампы с диапазоном излучения 315–400 нм мощностью 18 Вт, которую помещали непосредственно над раствором на расстоянии 10 см от образца. Концентрация красителя составляла 0,1–0,2 г/л. Для определения степени деградации МС в зависимости от удельной поверхности и концентрации ZnO через равные промежутки времени отбирали от суспензии пробы и определяли значение оптической плотности раствора с помощью спектрофотометра при длине волны 664 нм.

Дополнительно для оценки фотокаталитической активности изготовили образцы покрытия на базе известкового состава с добавкой на основе синтезируемых алюмосиликатов и оксида цинка. Фотокатализатор вводился в состав вместе с водой затворения. После отверждения покрытий приготовленный раствор красителя МС наносился на подготовленную поверхность образцов. Образцы помещали в установку с диапазоном УФ-излучения 315–400 нм (рис. 1).

Спектроскопические исследования качественного состава образцов выполнили на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 1201 (ООО «Инфраспек», Россия). Образцы для измерений готовили в виде прессован-

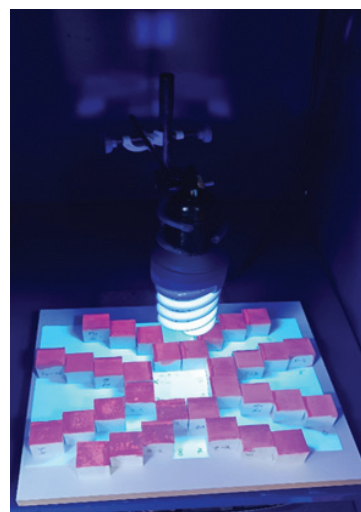


Рис. 1. УФ-установка с облучаемыми образцами покрытия
Fig. 1. UV installation with irradiated coating specimens

ных с бромидом калия таблеток (усилие прессования 10 т) при массовом соотношении $x:30x$, где x — масса исходной навески, $30x$ — масса KBr. Непосредственно перед прессованием порошки бромида калия и исследуемых образцов перетирали в агатовой ступке в течение двух минут. Дегазация образцов в процессе прессования не осуществлялась.

Для оценки достоверности полученных экспериментальных данных проводилась их статистическая обработка.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты исследований показывают, что с увеличением концентрации оксида цинка наблюдается большая скорость обесцвечивания раствора. Установлено, что наибольшей фотокаталитической активностью обладает оксид цинка, удельная поверхность которого составляет $8,5 \text{ м}^2/\text{г}$. Максимальная скорость обесцвечивания раствора красителя МС отмечается, если применяется фотокатализатор, иммобилизованный на поверхности алюмосиликатной добавки (рис. 2).

Проанализирована кинетика деградации метиленового синего при применении в качестве фотокатализатора оксида цинка и фотокатализатора, полученного путем осаждения оксида цинка на алюмосиликатную добавку. Установлено, что фотокатализатор, полученный путем осаждения оксида цинка на алюмосиликатную добавку, способствует наибольшей степени деградации МС.

Полученные экспериментальные данные кинетики деградации свидетельствуют, что существует линейная зависимость между временем УФ-облучения и $\ln(C_0/C_t)$. На рис. 3 приведена линейная зависимость между $\ln(C_0/C_t)$ и временем облучения t . Кинетика разложения метиленового синего с различными фотокатализаторами протекает по механизму

псевдопервого порядка. Процесс является кинетическим и описывается уравнением:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_a t, \quad (1)$$

где C_0 — концентрация в момент времени $t = 0$ облучения; C_t — концентрация в момент времени t ; k_a — кажущаяся константа скорости первого порядка (мин^{-1}).

Результаты испытаний и расчетов свидетельствуют, что константа скорости деградации МС в случае применения в качестве фотокатализатора оксида цинка составляет $0,045 \text{ мин}^{-1}$, а при применении оксида цинка с алюмосиликатной добавкой — $0,060 \text{ мин}^{-1}$.

Дополнительно для оценки фотокаталитической активности оксида цинка с добавкой синтезируемого цеолита изготовили образцы покрытия на основе известкового состава и после отверждения в течение 28 сут помещали в установку с диапазоном УФ-излучения 315–400 нм. Результаты представлены на рис. 4.

Результаты испытаний показывают, что наличие синтезированной алюмосиликатной добавки в составе фотокатализатора способствует более ранней деградации МС в процессе фотокатализа (рис. 4, ряд 3). Применение в качестве фотокатализатора только оксида цинка приводит к большему времени деградации метиленового синего (рис. 4, ряд 1 и 2).

Для изучения механизма деградации МС в присутствии оксида цинка и алюмосиликатной добавки были определены ИК-спектры пропускания исследуемых образцов. На рис. 5 представлены ИК-спектры пропускания исследуемых образцов. Измерения проводили в спектральном диапазоне $450\text{--}4450 \text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением 4 см^{-1} . Для удобства восприятия ИК-спектры нормировались и аддитивно смещались относительно нулевой точки по оси ординат.

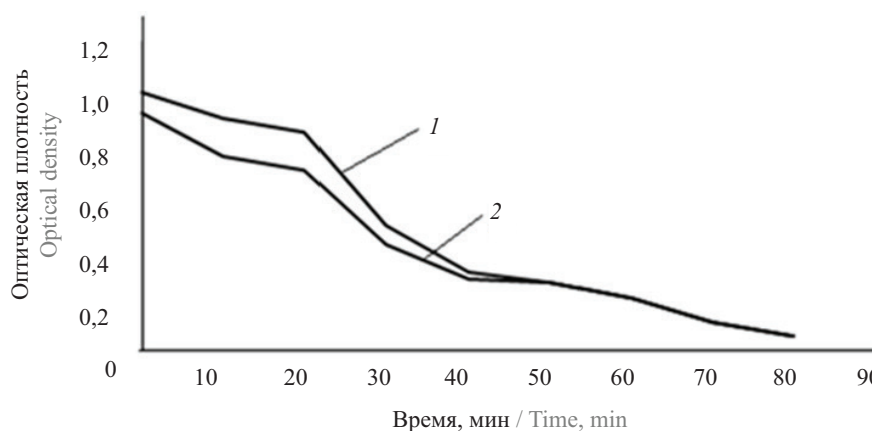


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора красителя метиленового синего от времени облучения при содержании оксида цинка с удельной поверхностью $S = 6,2 \text{ м}^2/\text{г}$: 1 — 1,0 %; 2 — 1 % + 1 % алюмосиликатной добавки

Fig. 2. Dependence of optical density of methylene blue dye solution on the irradiation time with a content of zinc oxide with specific surface area $S = 6.2 \text{ м}^2/\text{г}$: 1 — 1.0 %; 2 — 1 % + 1 % aluminosilicate additive

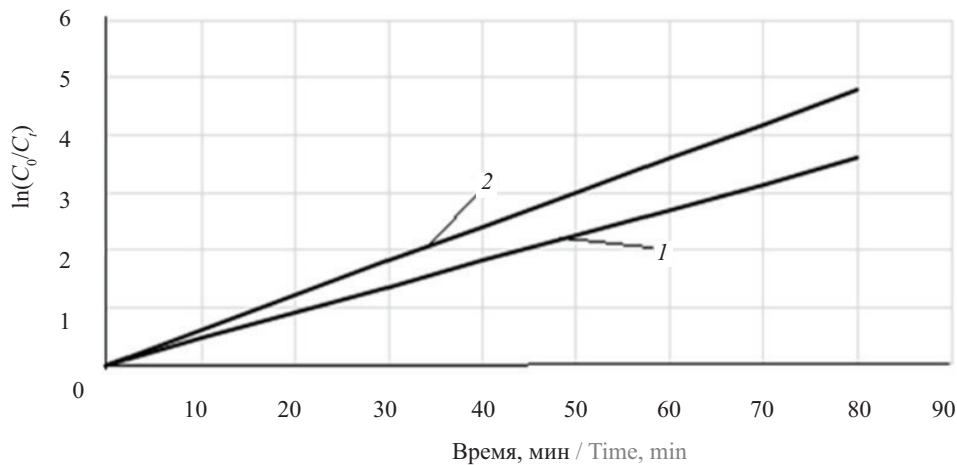


Рис. 3. Зависимость $\ln(C_0/C_t)$ от времени реакции t : 1 — оксид цинка с удельной поверхностью $S = 6,2 \text{ м}^2/\text{г}$; 2 — оксид цинка с алюмосиликатной добавкой

Fig. 3. Dependence of $\ln(C_0/C_t)$ on reaction time t : 1 — zinc oxide with specific surface $S = 6.2 \text{ м}^2/\text{г}$; 2 — zinc oxide with aluminosilicate additive

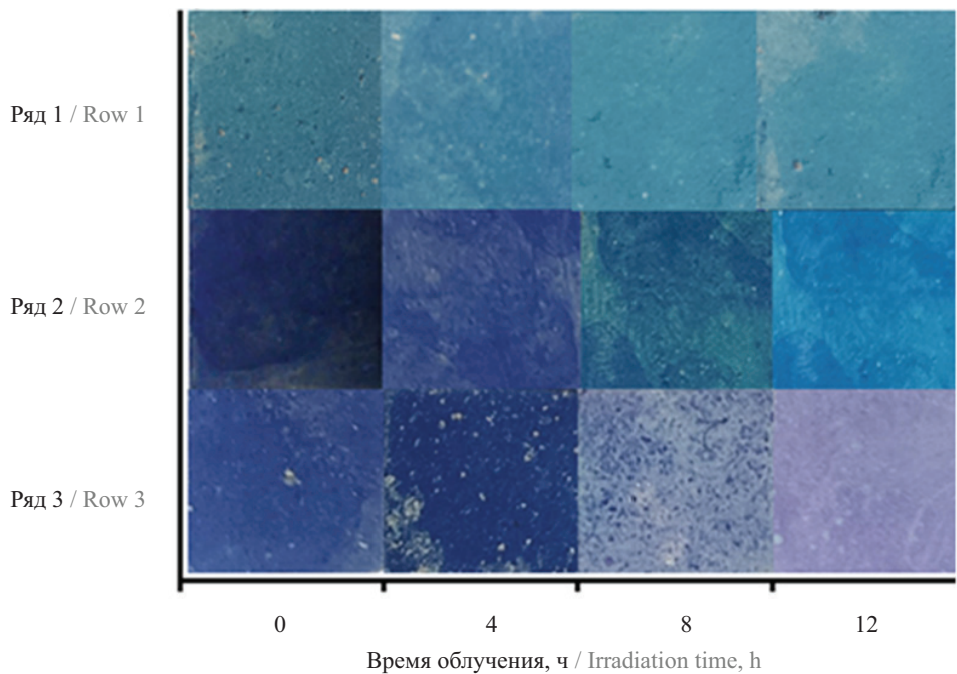


Рис. 4. Дegradация раствора метиленового синего на поверхности известкового покрытия. Состав содержит: ряд 1 — 5 % ZnO ($S = 6,2 \text{ м}^2/\text{г}$); ряд 2 — 10 % ZnO ($S = 6,2 \text{ м}^2/\text{г}$); ряд 3 — 10 % алюмосиликатной добавки + 10 % ZnO ($S = 6,2 \text{ м}^2/\text{г}$)

Fig. 4. Degradation of methylene blue solution on the surface of a lime coating. The composition contains: row 1 — 5 % ZnO ($S = 6.2 \text{ м}^2/\text{г}$); row 2 — 10 % ZnO ($S = 6.2 \text{ м}^2/\text{г}$); row 3 — 10 % aluminosilicate additive + 10 % ZnO ($S = 6.2 \text{ м}^2/\text{г}$)

Ключевой особенностью анализируемых ИК-спектров является наличие полос и пиков поглощения, отвечающих не только алюмосиликатной добавке, но ультрадисперсному порошку ZnO. Непосредственно качественному составу алюмосиликатной добавки отвечают несколько характеристических полос и пиков поглощения, так, например, широкая интенсивная полоса поглощения около 1010 см^{-1} соответствует валентным симметричным и асимметричным колебаниям связей Si-O-Si. Пик

поглощения малой интенсивности с максимумом 706 см^{-1} , наиболее вероятно, отвечает псевдорешеточным колебаниям колец, построенных из алюмо- и кремнекислородных тетраэдров. Слабоинтенсивные пики поглощения при 870 и 1396 см^{-1} принадлежат соответственно валентным колебаниям связей Al-O⁻ и Si-O⁻ в комплексном анионе алюмосиликата. Также все исследуемые образцы содержат воду как в связанном, так и свободном виде, на что указывает широкая полоса поглощения $3050\text{--}3650 \text{ см}^{-1}$,

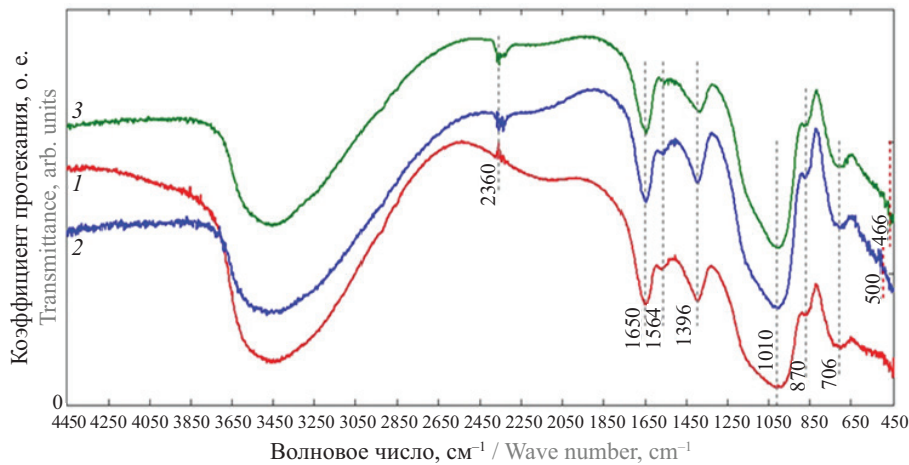


Рис. 5. ИК-спектры пропускания исследуемых образцов: 1 — алюмосиликатная добавка; 2 — смешение ультрадисперсного порошка ZnO и алюмосиликатной добавки; 3 — алюмосиликатная добавка с внесенным в процессе синтеза ультрадисперсным порошком оксида цинка ZnO, волновое число, см⁻¹

Fig. 5. IR transmission spectra of the specimens under study: 1 — aluminosilicate additive; 2 — mixing ultrafine ZnO powder and aluminosilicate additive; 3 — aluminosilicate additive with ultrafine ZnO powder introduced during the synthesis process, cm⁻¹

отвечающая валентным колебаниям ОН-групп, а также пики поглощения 1650 см⁻¹, которые относятся к деформационным колебаниям Н-О-Н. Кроме того, в объеме и на поверхности образцов активно адсорбируется углекислый газ, о чем свидетельствует пик поглощения при 2360 см⁻¹, а также слабые пики поглощения 1564 см⁻¹, которые достоверно не идентифицируются и предположительно могут принадлежать валентным асимметричным колебаниям CO²⁻ группы.

В таблице обобщены результаты анализа качественного состава исследуемых образцов. Характерными пиками поглощения, соответствующими оксиду цинку, смешанному с алюмосиликатной добавкой, являются полосы поглощения при 500 см⁻¹ (кривая 2 на рис. 5), отвечающие деформационным решеточным колебаниям связей Zn = O. Следует отметить, что для объемного кристалла ZnO характерно положение полос поглощения около 450 см⁻¹ и их сильное смещение

Интерпретация ИК-спектров пропускания исследуемых образцов
Interpretation of IR transmission spectra of the specimens under study

Положение полос и пиков поглощения, см ⁻¹ Position of absorption bands and peaks, cm ⁻¹	Интерпретация Interpretation
466, 500	Деформационные решеточные колебания связей Zn = O Deformation lattice vibrations of Zn = O bonds
706	Псевдорешеточные колебания колец, построенных из алюмо- и кремнекислородных тетраэдров Pseudolattice vibrations of rings built from aluminum- and silicon-oxygen tetrahedra
870	Валентные колебания связей Al-O ⁻ Stretching vibrations of Al-O ⁻ bonds
1010	Валентные симметричные и асимметричные колебания связей Si-O-Si Stretching symmetric and asymmetric vibrations of Si-O-Si bonds
1396	Валентные колебания связей Si-O ⁻ Stretching vibrations of Si-O ⁻ bonds
1564	Валентные асимметричные колебания CO ²⁻ группы Stretching asymmetric vibrations of the CO ²⁻ group
1650	Деформационные колебания Н-О-Н Bending vibrations H-O-H
2360	Атмосферный CO ₂ Atmospheric CO ₂
3050–3650	Валентные колебания ОН-групп Stretching vibrations of OH groups

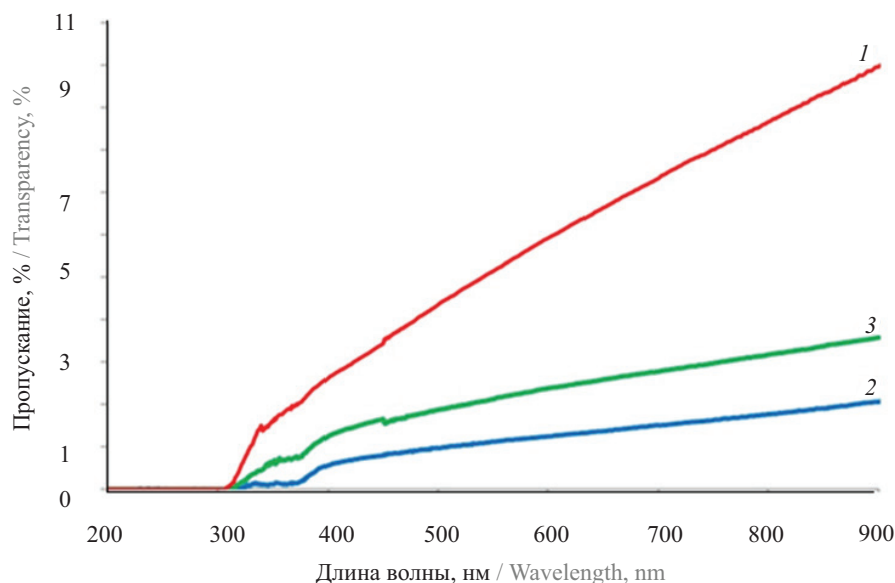


Рис. 6. Оптические спектры пропускания исследуемых образцов: 1 — алюмосиликатная добавка; 2 — смешение ультрадисперсного порошка ZnO и алюмосиликатной добавки; 3 — алюмосиликатная добавка с внесенным в процессе синтеза ультрадисперсным порошком ZnO

Fig. 6. Optical transmission spectra of the specimens under study: 1 — aluminosilicate additive; 2 — mixing ultrafine ZnO powder and aluminosilicate additive; 3 — aluminosilicate additive with ultrafine ZnO powder introduced during the synthesis process

(до 500 см^{-1}) может быть объяснено дефектами и микродеформациями кристаллической решетки в процессе механического высокоэнергетического размола порошка. В свою очередь, для оксида цинка, добавляемого к алюмосиликатной добавке непосредственно в процессе синтеза, характерен пик поглощения с максимумом 466 см^{-1} (кривая 3 на рис. 6). Наблюдаемое смещение данных пиков поглощения существенно более слабое и вероятно указывает либо на уменьшение микродеформаций кристаллической решетки за счет реконструкции поверхности частиц ультрадисперсного порошка ZnO, либо на уменьшение концентрации дефектов.

Для подтверждения этого предположения проводились спектрофотометрические измерения образцов. Измерения выполнялись на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ Спектр, Россия) в диапазоне длин волн излучения 200–900 нм, шаг дискретизации 1 нм. Так же как и для анализа качественного состава образцы для измерений готовили в виде прессованных с бромидом калия таблеток (усилие прессования 10 т) при массовом соотношении $x:30x$, где x — масса исходной навески; $30x$ — масса KBr.

На рис. 7 приведены спектры пропускания излучения через исследуемые образцы в видимом и ультрафиолетовом диапазоне длин волн. Слабое поглощение излучения бромидом калия (при длинах волн более 200 нм) позволяет проводить исследования образцов непосредственно в виде спрессованных таблеток.

Анализ представленных на рис. 6 спектров показывает, что все исследуемые образцы оптически

прозрачны при длинах волн более 300 нм, что дает возможность использовать метод Тауца для определения оптической ширины запрещенной зоны ZnO, основываясь на следующей формуле [27]:

$$(ah\nu)^n = A(h\nu - E_g), \quad (2)$$

где α — коэффициент поглощения; h — постоянная Планка; ν — частота колебаний; A — энергия фотона; E_g — оптическая ширина запрещенной зоны.

Оптическую ширину запрещенной зоны рассчитывали путем построения графика зависимости $(ah\nu)^2$ от E_g , и экстраполируя линейную аппроксимацию прямого участка на ось $(ah\nu)^2 = 0$ (рис. 7).

Для прямозонного полупроводника коэффициент $n = 2$, в то время как для непрямозонного $n = 0,5$. В рамках настоящего исследования предполагалось, что оксид цинка является прямозонным полупроводником.

На рис. 7 представлены результаты определения оптической ширины запрещенной зоны ZnO в исследуемых образцах по методу Тауца.

Анализ полученных результатов показывает, что оптическая ширина запрещенной зоны оксида цинка составляет 2,96 и 2,70 эВ, что существенно меньше типичного значения 3,37 эВ, характерного для объемного материала. Это обстоятельство, по всей видимости, может быть связано с легированием высокодефектного ультрадисперсного порошка ZnO ионами алюминия или кремния в процессе синтеза или смешения с алюмосиликатной добавкой, что коррелирует с данными инфракрасной спектроскопии.

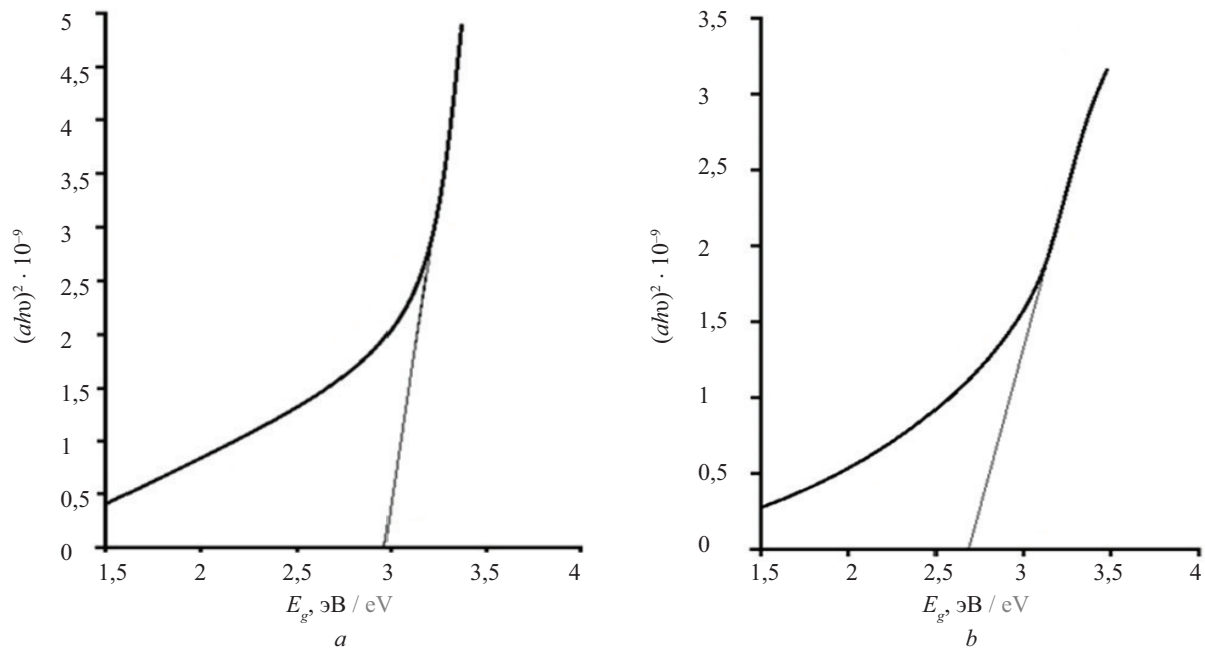


Рис. 7. Определение оптической ширины запрещенной зоны ZnO по методу Тауца в исследуемых образцах: *a* — смешение ультрадисперсного порошка ZnO и алюмосиликатной добавки; *b* — алюмосиликатная добавка с внесенным в процессе синтеза ультрадисперсным порошком ZnO

Fig. 7. Determination of the optical band gap of ZnO using the Tauc method in the specimens under study: *a* — mixing ultrafine ZnO powder and aluminosilicate additive; *b* — aluminosilicate additive with ultrafine ZnO powder introduced during the synthesis process

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предложено для получения самоочищающихся известковых покрытий применение оксида цинка, полученного путем осаждения его частиц на синтезированные гидроалюмосиликаты кальция. Установлено повышение фотокаталитической активности оксида цинка, иммобилизованного на поверхности алюмосиликатной добавки. Выявлено смещение характеристической моды, соответствующей оксиду цинку, смешан-

ному с алюмосиликатной добавкой, что указывает либо на уменьшение микродеформаций кристаллической решетки за счет реконструкции поверхности частиц ультрадисперсного порошка ZnO, либо на уменьшение концентрации дефектов. Использован метод спектрофотометрии для определения оптической ширины запрещенной зоны. Определено уменьшение оптической ширины запрещенной зоны оксида цинка в присутствии синтезированного цеолита до 2,7–2,9 эВ в зависимости от технологии получения фотокатализатора.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Tolstoy A.D., Lesovik V.S., Glagolev E.S., Vodopyanov I.O. Self-restoration hardening systems of high-strength concrete of a new generation // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 560. Issue 1. P. 012156. DOI: 10.1088/1757-899x/560/1/012156
2. Фаликман В.Р., Вайнер А.Я. Новые высокоэффективные нанодобавки для фотокаталитических бетонов: синтез и исследование // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2015. Т. 7. № 1. С. 18–28. DOI: 10.15828/2075-8545-2015-7-1-18-28. EDN TIXUVD.
3. Лукутцова Н.П., Постникова О.А., Соболева Г.Н., Ротарь Д.В., Оглоблина Е.В. Фотокаталитическое покрытие на основе добавки нанодисперсного диоксида титана // Строительные материалы. 2015. № 11. С. 5–8. EDN VCIDUF.
4. Фаликман В.Р. Фотокаталитически активные строительные материалы с наночастицами диоксида титана — новая концепция улучшения экологии мегаполисов. М. : МГСУ, 2015. 49 с.
5. Kiriakidou F., Kondarides D.I., Verykios X.E. The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes // Catalysis Today. 1999. Vol. 54. Issue 1. Pp. 119–130. DOI: 10.1016/s0920-5861(99)00174-1
6. Umebayashi T., Yamaki T., Itoh H., Asai K. Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2002. Vol. 63. Is-

sue 10. Pp. 1909–1920. DOI: 10.1016/s0022-3697(02)-00177-4

7. Степанов А.Ю., Сотникова Л.В., Владимиров А.А., Дягилев Д.В., Ларичев Т.А., Пугачев В.М. и др. Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе TiO_2 // Вестник КемГУ. 2013. № 2–1 (54). С. 249–255. EDN OLMIVS.

8. Самченко С.В., Козлова И.В., Коришонов А.В., Земскова О.В., Дударева М.О., Агафонова Н.З. Исследование физико-механических и фотокаталитических свойств цементных композитов, модифицированных промышленным диоксидом титана // Техника и технология силикатов. 2023. Т. 30. № 2. С. 152–161. EDN LFEMUW.

9. Козлова И.В., Земскова О.В., Самченко С.В., Дударева М.О. Варианты синтеза фотокаталитически активной добавки для цементных систем // Техника и технология силикатов. 2023. Т. 30. № 3. С. 206–216. EDN HJAAJE.

10. Samchenko S.V., Kozlova I.V., Korshunov A.V., Zemskova O.V., Dudareva M.O. Synthesis and evaluation of properties of an additive based on bismuth titanates for cement systems // Materials. 2023. Vol. 16. Issue 18. P. 6262. DOI: 10.3390/ma16186262

11. Лашкова Н.А., Максимов А.И., Рябко А.А., Бобков А.А., Мошников В.А., Теруков Е.И. Синтез наноструктур на основе оксида цинка для создания гетероструктурных фотовольтаических элементов // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. № 9. С. 1276–1282. EDN XAXUWV.

12. Аверин И.А., Пронин И.А., Якушова Н.Д., Карманов А.А., Сычев М.М., Вихман С.В. и др. Анализ структурной эволюции порошков оксида цинка, полученных методом механического высокоэнергетического размолла // Журнал технической физики. 2019. Т. 89. № 9. С. 1406–1411. DOI: 10.21883/JTF.2019.09.48067.437. EDN OHCSAR.

13. Nikazar M., Alizadeh M., Lalavi R., Rostami M.H. The optimum conditions for synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ core/shell magnetic nanoparticles for photodegradation of phenol // Journal of Environmental Health Science and Engineering. 2014. Vol. 12. Issue 1. DOI: 10.1186/2052-336x-12-21

14. Elshypany R., Selim H., Zakaria K., Moustafa A.H., Sadeek S.A., Sharaa S.I. et al. Elaboration of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposite with highly performance photocatalytic activity for degradation methylene blue under visible light irradiation // Environmental Technology & Innovation. 2021. Vol. 23. P. 101710. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101710

15. Губарева Е.Н., Баскаков П.С., Строчкова В.В., Лабузова М.В. Особенности структуры золей диоксида титана и морфологии пленок на их основе // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2019. № 48 (74). С. 78–83. EDN KFLTUQ.

16. Zhang J., Liu Z. Fabrication and characterization of Eu^{2+} -doped lanthanum-magnesium-gallium/ TiO_2 -based composition as photocatalytic materials for cement concrete-related methyl orange (MO) degradation // Ceramics International. 2019. Vol. 45. Issue 8. Pp. 10342–10347. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.02.090

17. Sreethawong T., Suzuki Y., Yoshikawa S. Photocatalytic evolution of hydrogen over mesoporous TiO_2 supported NiO photocatalyst prepared by single-step sol-gel process with surfactant template // International Journal of Hydrogen Energy. 2005. Vol. 30. Issue 10. Pp. 1053–1062. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2004.09.007

18. Li G., Mang C., Xing L., Cao P., Cai Y., Luo J. et al. Surfactant-assisted synthesis of Mo-doped TiO_2/FAC (fly ash cenosphere) for degradation of methylene blue dye under visible light irradiation // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2022. Vol. 651. P. 129669. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.129669

19. Yan Y., Li C., Wu Y., Gao J., Zhang Q. From isolated Ti-oxo clusters to infinite Ti-oxo chains and sheets: Recent advances in photoactive Ti-based MOFs // Journal of Materials Chemistry A. 2020. Vol. 8. Issue 31. Pp. 15245–15270. DOI: 10.1039/d0ta03749d

20. Cheng W., Li C., Ma X., Yu L., Liu G. Effect of SiO_2 -doping on photogenerated cathodic protection of nano- TiO_2 films on 304 stainless steel // Materials & Design. 2017. Vol. 126. Pp. 155–161. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.04.041

21. Liu W., Li C., Mao J., Hu L., Li M., Yun Y. et al. Synergistic effect of xSi- TiO_2 ceramic membrane on photocatalytic oxidation and water vapor recovery of high humidity NO // Separation and Purification Technology. 2023. Vol. 318. P. 123928. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.123928

22. Vezbicke B.D., Patel S., Davis B.E., Birnie D.P. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system // Physica status solidi (b). 2015. Vol. 252. Issue 8. Pp. 1700–1710. DOI: 10.1002/pssb.201552007

23. Loganina V.I., Ryzhov A.D. Structure and properties of synthesized additive based on amorphous aluminosilicates // Case Studies in Construction Materials. 2015. Vol. 3. Pp. 132–136. DOI: 10.1016/j.cscm.2015.10.005

24. Loganina V.I., Ryzhov A.D. Properties of limy composites with the addition aluminosilicates // Contemporary Engineering Sciences. 2015. Vol. 8. Pp. 409–413. DOI: 10.12988/ces.2015.5237

25. Loganina V.I., Skachkov Y.P., Ryzhov A.D. Additive based on aluminosilicates for lime dry mortar mixes // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 441. P. 012028. DOI: 10.1088/1757-899x/441/1/012028

26. Loganina V.I., Makarova L.V., Tarasov R.V., Ryzhov A.D. The limy composite binder with the use of the synthesized aluminosilicates // Applied Mechanics and Materials. 2014. Vol. 662. Pp. 11–14. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amm.662.11

27. Ellerbrock R., Stein M., Schaller J. Comparing amorphous silica, short-range-ordered silicates and silicic acid species by FTIR // Scientific Reports. 2022. Vol. 12. Issue 1. DOI: 10.1038/s41598-022-15882-4

Поступила в редакцию 1 апреля 2024 г.

Принята в доработанном виде 27 июля 2024 г.

Одобрена для публикации 23 сентября 2024 г.

ОБ АВТОРАХ: **Валентина Ивановна Логанина** — доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой управления качеством и технологий строительного производства; **Пензенский государственный университет архитектуры и строительства (ПГУАС)**; 440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, д. 28; РИНЦ ID: 369481, Scopus: 6602801860, ResearcherID: N-5558-2015, ORCID: 0000-0001-7532-0074; loganin@mail.ru;

Антон Дмитриевич Рыжов — старший преподаватель кафедры информационно-вычислительных систем; **Пензенский государственный университет архитектуры и строительства (ПГУАС)**; 440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, д. 28; РИНЦ ID: 818457, Scopus: 56500199300, ORCID: 0000-0003-4861-7352; penza48@yandex.ru;

Игорь Александрович Пронин — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой нано- и микроэлектроники; **Пензенский государственный университет (ПГУ)**; 440026, г. Пенза, ул. Красная, д. 40; nano-micro@pnzgu.ru;

Андрей Андреевич Карманов — кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры нано- и микроэлектроники; **Пензенский государственный университет (ПГУ)**; 440026, г. Пенза, ул. Красная, д. 40; РИНЦ ID: 652871, Scopus: 55597544400, ResearcherID: S-5175-2016, ORCID: 0000-0001-8318-8149; starosta07km@mail.ru;

Надежда Дмитриевна Якушова — кандидат технических наук, доцент кафедры нано- и микроэлектроники; **Пензенский государственный университет (ПГУ)**; 440026, г. Пенза, ул. Красная, д. 40; nano-micro@pnzgu.ru.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

REFERENCES

1. Tolstoy A.D., Lesovik V.S., Glagolev E.S., Vodopyanov I.O. Self-restoration hardening systems of high-strength concrete of a new generation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019; 560(1):012156. DOI: 10.1088/1757-899x/560/1/012156
2. Falikman V.R., Vainer A.Ya. New high performance nanoadditives for photocatalytic concrete: synthesis and study. *Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal*. 2015; 7(1):18-28. DOI: 10.15828/2075-8545-2015-7-1-18-28. EDN TIXUVD. (rus.).
3. Lukutsova N.P., Postnikova O.A., Soboleva G.N., Rotar' D.V., Ogloblina E.V. Photo-catalytic pavement on the basis of additive of nano-disperse titanium dioxide. *Construction Materials*. 2015; 11:5-8. EDN VCIDUF. (rus.).
4. Falikman V.R. *Photocatalytically active building materials with titanium dioxide nanoparticles — a new concept for improving the ecology of megacities*. Moscow, MGSU, 2015; 49. (rus.).
5. Kiriakidou F., Kondarides D.I., Verykios X.E. The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. *Catalysis Today*. 1999; 54(1):119-130. DOI: 10.1016/s0920-5861(99)00174-1
6. Umebayashi T., Yamaki T., Itoh H., Asai K. Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2002; 63(10):1909-1920. DOI: 10.1016/s0022-3697(02)00177-4
7. Stepanov A.Yu., Sotnikova L.V., Vladimirov A.A., Dyagilev D.V., Larichev T.A., Pugachev V.M. et al. Synthesis and research of photocatalytic properties of TiO₂ based materials. *Bulletin of Kemerovo State University*. 2013; 2-1(54):249-255. EDN OLMIVS. (rus.).
8. Samchenko S.V., Kozlova I.V., Korshunov A.V., Zemskova O.V., Dudareva M.O., Agafonova N.Z. Investigation of physico-mechanical and photocatalytic properties of cement composites modified with industrial titanium dioxide. *Technique and Technology of Silicates*. 2023; 30(2):152-161. EDN LFEMUW. (rus.).
9. Kozlova I.V., Zemskova O.V., Samchenko S.V., Dudareva M.O. Methods of synthesis of a photocatalytic additive for cement systems. *Technique and Technology of Silicates*. 2023; 30(3):206-216. EDN HJAAJE. (rus.).
10. Samchenko S.V., Kozlova I.V., Korshunov A.V., Zemskova O.V., Dudareva M.O. Synthesis and Evaluation of Properties of an Additive Based on Bismuth Titanates for Cement Systems. *Materials*. 2023; 16(18):6262. DOI: 10.3390/ma16186262
11. Lashkova N.A., Maximov A.I., Ryabko A.A., Bobkov A.A., Moshnikov V.A., Terukov E.I. Synthesis of ZNO-based nanostructures for heterostructure photo-

voltaic cells. *Semiconductors*. 2016; 50(9):1276-1282. EDN XAXUWV. (rus.).

12. Averin I.A., Pronin I.A., Yakushova N.D., Karmanov A.A., Moshnikov V.A., Sychev M.M. et al. Analysis of the structural evolution of zinc oxide powders obtained by mechanical high-energy grinding. *Technical Physics*. 2019; 89(9):1406-1411. DOI: 10.21883/JTF.2019.09.48067.437. EDN OHCSAR. (rus.).

13. Nikazar M., Alizadeh M., Lalavi R., Rostami M.H. The optimum conditions for synthesis of Fe₃O₄/ZnO core/shell magnetic nanoparticles for photodegradation of phenol. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2014; 12(1). DOI: 10.1186/2052-336x-12-21

14. Elshypany R., Selim H., Zakaria K., Moustafa A.H., Sadeek S.A., Sharaa S.I. et al. Elaboration of Fe₃O₄/ZnO nanocomposite with highly performance photocatalytic activity for degradation methylene blue under visible light irradiation. *Environmental Technology & Innovation*. 2021; 23:101710. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101710

15. Gubareva E.N., Baskakov P.S., Strokova V.V., Labuzova M.V. Features of the structure of sols of titanium dioxide and morphology of the films based on them. *News of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)*. 2019; 48(74):78-83. EDN KFLTUQ. (rus.).

16. Zhang J., Liu Z. Fabrication and characterization of Eu²⁺-doped lanthanum-magnesium-gallium/TiO₂-based composition as photocatalytic materials for cement concrete-related methyl orange (MO) degradation. *Ceramics International*. 2019; 45(8):10342-10347. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.02.090

17. Sreethawong T., Suzuki Y., Yoshikawa S. Photocatalytic evolution of hydrogen over mesoporous TiO₂ supported NiO photocatalyst prepared by single-step sol-gel process with surfactant template. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2005; 30(10):1053-1062. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2004.09.007

18. Li G., Mang C., Xing L., Cao P., Cai Y., Luo J. et al. Surfactant-assisted synthesis of Mo-doped TiO₂/FAC (fly ash cenosphere) for degradation of methylene blue dye under visible light irradiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*

Aspects. 2022; 651:129669. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.129669

19. Yan Y., Li C., Wu Y., Gao J., Zhang Q. From isolated Ti-oxo clusters to infinite Ti-oxo chains and sheets: Recent advances in photoactive Ti-based MOFs. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020; 8(31):15245-15270. DOI: 10.1039/d0ta03749d

20. Cheng W., Li C., Ma X., Yu L., Liu G. Effect of SiO₂-doping on photogenerated cathodic protection of nano-TiO₂ films on 304 stainless steel. *Materials & Design*. 2017; 126:155-161. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.04.041

21. Liu W., Li C., Mao J., Hu L., Li M., Yun Y. et al. Synergistic effect of xSi-TiO₂ ceramic membrane on photocatalytic oxidation and water vapor recovery of high humidity NO. *Separation and Purification Technology*. 2023; 318:123928. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.123928

22. Vezbicke B.D., Patel S., Davis B.E., Birnie D.P. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Physica status solidi (b)*. 2015; 252(8):1700-1710. DOI: 10.1002/pssb.201552007

23. Loganina V.I., Ryzhov A.D. Structure and properties of synthesized additive based on amorphous aluminosilicates. *Case Studies in Construction Materials*. 2015; 3:132-136. DOI: 10.1016/j.cscm.2015.10.005

24. Loganina V.I., Ryzhov A.D. Properties of limy composites with the addition aluminosilicates. *Contemporary Engineering Sciences*. 2015; 8:409-413. DOI: 10.12988/ces.2015.5237

25. Loganina V.I., Skachkov Y.P., Ryzhov A.D. Additive based on aluminosilicates for lime dry mortar mixes. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018; 441:012028. DOI: 10.1088/1757-899x/441/1/012028

26. Loganina V.I., Makarova L.V., Tarasov R.V., Ryzhov A.D. The limy composite binder with the use of the synthesized aluminosilicates. *Applied Mechanics and Materials*. 2014; 662:11-14. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amm.662.11

27. Ellerbrock R., Stein M., Schaller J. Comparing amorphous silica, short-range-ordered silicates and silicic acid species by FTIR. *Scientific Reports*. 2022; 12(1). DOI: 10.1038/s41598-022-15882-4

Received April 1, 2024.

Adopted in revised form on July 27, 2024.

Approved for publication on September 23, 2024.

BIONOTES: **Valentina I. Loganina** — Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Quality Management and Construction Production Technologies; **Penza State University of Architecture and Construction (PSUAC)**; 28 German Titov st., Penza, 440028, Russian Federation; ID RSCI: 369481, Scopus: 6602801860, ResearcherID: N-5558-2015, ORCID: 0000-0001-7532-0074; loganin@mail.ru;

Anton D. Ryzhov — senior lecturer of the Department of Information and Computing Systems; **Penza State University of Architecture and Construction (PSUAC)**; 28 German Titov st., Penza, 440028, Russian Federation; ID RSCI: 818457, Scopus: 56500199300, ORCID: 0000-0003-4861-7352; penza48@yandex.ru;

Igor A. Pronin — Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Nano- and Microelectronics; **Penza State University**; 40 Krasnaya st., Penza, 440026, Russian Federation; nano-micro@pnzgu.ru;

Andrej A. Karmanov — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Nano- and Microelectronics; **Penza State University**; 40 Krasnaya st., Penza, 440026, Russian Federation; ID RSCI: 652871, Scopus: 55597544400, ResearcherID: S-5175-2016, ORCID: 0000-0001-8318-8149; starosta07km@mail.ru;

Nadezhda D. Yakushova — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Nano- and Microelectronics; **Penza State University**; 40 Krasnaya st., Penza, 440026, Russian Federation; nano-micro@pnzgu.ru.

Contribution of the authors: all authors made an equivalent contribution to the publication.

The authors declare no conflict of interest.