

ТЕХНИЧЕСКИЕ
НАУКИ

УДК 536.46; 574.635; 544.478-03

ГЕТЕРОГЕННЫЙ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОР
НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ ФОТООЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД

© 2021 г. Ю. А. Никитаев^{1,2,*}, Г. П. Кузнецов¹,
И. Г. Ассовский^{1,3}, академик РАН А. А. Берлин^{1,2}

Поступило 25.01.2021 г.
После доработки 25.01.2021 г.
Принято к публикации 01.02.2021 г.

Предложен новый композиционный материал на основе оксида цинка, фотосенсибилизированного к дневному свету органическим красителем фталоцианиновой группы. Экспериментально доказана фотоактивность полученного материала и эффективность его применения для фотоочистки водных сред от органических загрязнений.

Ключевые слова: оксид цинка, гетерогенные фотосенсибилизаторы, фотодинамический эффект, микрочастицы, наночастицы

DOI: 10.31857/S2686740021020073

Очистка водных сред от загрязнений органическими веществами, в том числе биоорганическими материалами, является одной из наиболее актуальных задач современной экологии. Традиционные методы очистки используют для этих целей хлорсодержащие реагенты и ультрафиолетовое облучение, что часто сопровождается побочными нежелательными эффектами. В этой связи представляется перспективной разработка метода фотоочистки [1] водных сред и влажного воздуха с применением новых материалов, повышающих эффективность разрушающего воздействия на загрязнения дневного света. Возможность разработки столь эффективной методологии фотоочистки водных сред обусловлена использованием фотодинамического эффекта (световой генерации химически активных частиц), возникающего в случае присутствия в воде соответствующего фотосенсибилизатора. Выбор фотосенсибилизатора зависит как от его фотодинамической активности, так и от легкости его удаления из воды.

К материалам, отвечающим указанным требованиям, относятся композиты на основе полу-

проводниковой керамики и органических красителей [1–3]. Исходя из известного механизма фотодинамического эффекта [4] можно считать, что широкозонные полупроводники [5] являются наиболее подходящей керамической основой для таких композитов. Типичными представителями широкозонной полупроводниковой керамики являются оксиды титана и цинка [6, 7]. В недавней публикации авторов [3] была показана эффективность применения фотосенсибилизатора на основе оксида титана и фталоцианина для фотоочистки воды при дневном освещении. В настоящей работе авторы используют в качестве объекта исследования композиционные фотосенсибилизаторы на основе оксида цинка и нерастворимого в воде фталоцианинового красителя.

С этой целью авторами разработан метод получения гетерогенного фотосенсибилизатора, состоящего из микро- и нанодисперсного оксида цинка, фотосенсибилизированного органическим красителем, в качестве которого была выбрана тетраэдрическая соль безметалльного тетра-4-сульфофталоцианина. Данное соединение, как и ранее исследованный нами материал [3], может являться перспективным для решения многих прикладных задач.

1. МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА

В качестве основы для получения гетерогенного фотосенсибилизатора использовался коммерчески доступный порошок оксида цинка (рис. 1). Керамические микро- и нанопорошки проявля-

¹ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Московская обл., Россия

³ Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

*E-mail: nikitaev08@gmail.com

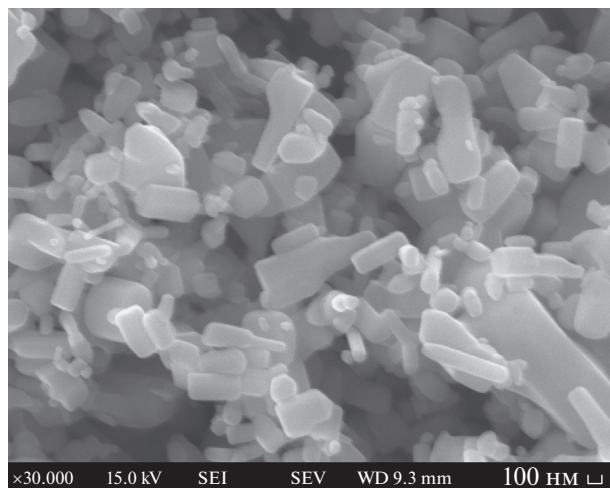


Рис. 1. Микрофотография частиц оксида цинка, полученных на микроскопе JEOL JSM-7001F.

ют фотодинамическую способность обычно лишь при освещении ультрафиолетовым светом. Поэтому для их фотосенсибилизации к дневному освещению в [3] было предложено обрабатывать их специальными органическими красителями. С этой целью нами применялся метод осаждения красителя на частицы оксида цинка с помощью ультразвука в растворе жидких алкоголятов с последующим выпариванием. Преимуществом данного метода является его простота и экологичность. Предварительно была проведена экспериментальная работа по подбору органического красителя, обладающего высоким коэффициентом экстинкции в инфракрасной области спектра при коммерческой доступности. Таким образом был выбран органический краситель фталоцианиновой группы – тетранатриева соль безметалльного тетра-4-сульфофталоцианина – близкий по химической формуле к разработанному институтом НИОПИК красителю Фотосенс [8].

Частицы органического красителя были растворены в смеси жидких алкоголятов и перемешивались с частицами оксида цинка в ультразвуковой ванне в течение часа с последующим выпариванием и помолом до субмикрометровых и нанометровых размеров.

2. ТЕСТИРОВАНИЕ ФОТОДИНАМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Заключительным этапом работы является тестирование полученной композиции оксид-краситель на генерацию фотодинамического эффекта при очистке воды от модельного органического “загрязнителя” – триптофана, растворенного в воде в концентрации 0.05 мг/мл.

Как и в предыдущей работе [3], в водный раствор триптофана добавлялся полученный гетерогенный фотосенсибилизатор. После перемешивания и выдерживания в темноте в течение 15 мин бралось небольшое количество смеси и пропускалось через фильтр с целью удаления частиц фотосенсибилизатора. Далее полученная отфильтрованная жидкость помещалась в спектрофотометр для снятия спектра пропускания. Таким образом, проводился так называемый “темновой”, или “нулевой” цикл измерения.

Для получения результатов по первому циклу измерения раствор триптофана в смеси с полученным гетерогенным фотосенсибилизатором облучали светом от некогерентного источника по спектру, сходным со спектром дневного света. Далее так же, как и на нулевом цикле, бралась небольшая часть раствора, из которой отфильтровывался фотосенсибилизатор, и данный раствор снова измерялся на оптическую плотность. После чего данные действия повторялись для нескольких следующих циклов.

Таким образом, были получены данные по оптической плотности раствора на длине волны поглощения триптофана для разного времени воздействия на данный раствор с помощью присутствовавшего в нем фотосенсибилизатора.

В данной работе, помимо непосредственно демонстрации фотодинамического эффекта, исследовалось влияние концентрации фотосенсибилизатора в водном растворе триптофана на скорость деградации триптофана, с целью чего все стадии описанного выше эксперимента повторялись для различных концентраций гетерогенного фотосенсибилизатора в растворе.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты эксперимента (спектральные кривые для разных циклов засветки) продемонстрированы на рис. 2 и 3.

Как видно (рис. 2), помимо поглощения на длинах волн порядка 250–290 нм, соответствующих области поглощения триптофана, в спектре поглощения вещества также для циклов 0–3 присутствует пик в области 670–700 нм. Данный спектральный диапазон соответствует спектру поглощения используемого красителя, что свидетельствует о его присутствии в свободном виде в растворе, что, в свою очередь, говорит об относительно невысоком полезном выходе предложенного метода получения гетерогенного фотосенсибилизатора.

Вместе с тем, данный результат экспериментально доказывает высокую эффективность получения фотодинамического эффекта при использовании гетерогенного соединения ZnO и тетранатриевой соли безметалльного тетра-4-сульфофталоцианина. Также эксперимент наглядно демонстрирует неэф-

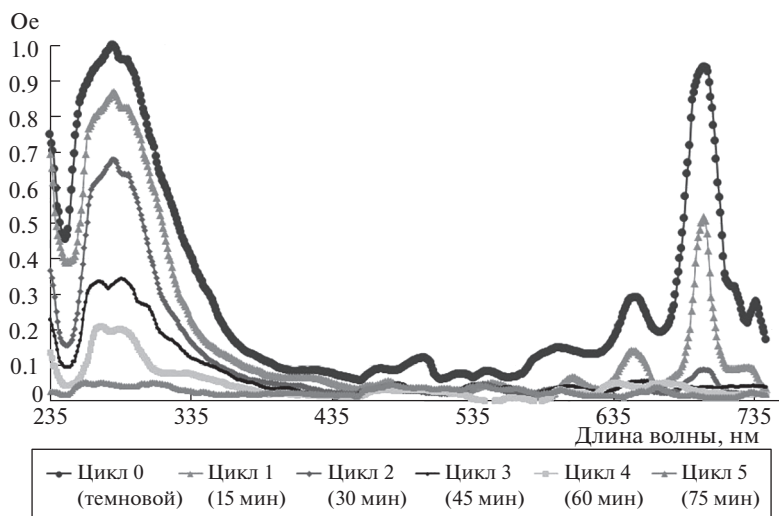


Рис. 2. Оптическая плотность раствора триптофана в зависимости от длительности воздействия (количества циклов засветки) на нее гетерогенного соединения ZnOPs, помещенного в раствор и возбужденного оптическим излучением близкого к дневному спектра.

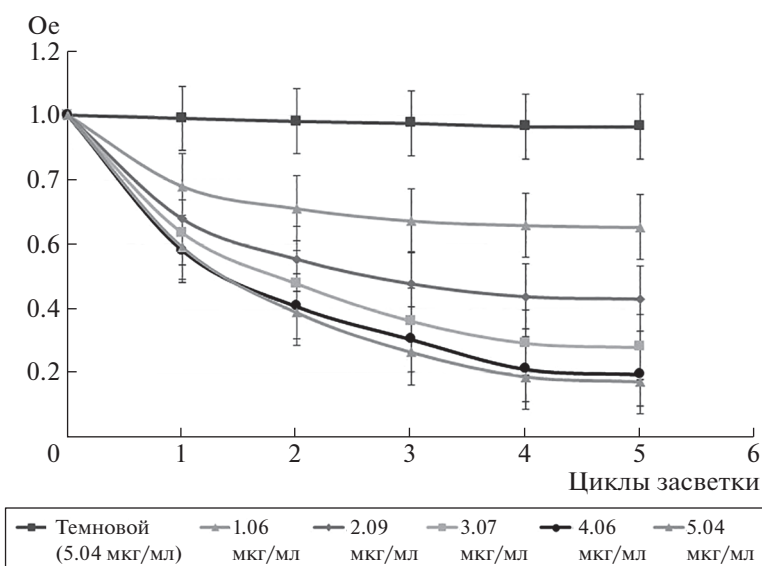


Рис. 3. Зависимость степени очистки воды от загрязнения триптофаном от времени засветки для различных концентраций соединения ZnOPs.

эффективность использования красителя в качестве фотосенсибилизатора, так как из графика видно, что за три световых цикла краситель подвергается фотодеструкции и практически полностью разрушается.

Для оценки эффективности получения фотодинамического эффекта все стадии описанного выше эксперимента повторялись для различных концентраций гетерогенного фотосенсибилизатора, присутствующего в водном растворе. На рис. 3 приведены зависимости, снятые для значительных концентраций гетерогенного фотосенсибилизатора в интервале от 1.12 до 5.07 мкг/мл. Как

видно, эффективность генерации фотодинамического эффекта растет, достигая максимума при 4.0 мкг/мл, дальнейшего роста эффективности не наблюдается.

Так же, как и в предыдущих экспериментах, для исключения эффекта адсорбции параллельно с циклами засветки для различной концентрации гетерогенного соединения проводились темновые циклы измерений с использованием раствора максимальной концентрации 6.0 мкг/мл. Как видно из рис. 3, в данных экспериментах адсорбция вносит пренебрежимо малый вклад, и ее

можно не учитывать при оценке величины фотодинамического эффекта.

Сравнение эффективности применения представленного в настоящем сообщении композита окиси цинка с красителем (ZnOPc) с эффективностью применения композита на основе оксида титана (TiO₂Pc) [3] демонстрирует явное преимущество в эффективности применения соединения (TiO₂Pc) в лабораторных условиях для рассмотренного органического загрязнителя, так как для достижения сходного уровня очистки водной среды от загрязнителя в случае (ZnOPc) потребовалась концентрация вещества в растворе, в 4 раза превышающая концентрацию (TiO₂Pc) в аналогичном эксперименте.

Вместе с тем, эксперимент наглядно демонстрирует возможность получения мощного фотодинамического эффекта и практически полного разрушения модельного загрязнителя при использовании (ZnOPc). Этот факт свидетельствует, что соединение (ZnOPc) также можно с успехом применять для фотоочистки воды от органических загрязнений.

ВЫВОДЫ

Выполненное экспериментальное исследование подтверждает гипотезу о том, что широкозонные полупроводники являются хорошей основой для получения композиционных фотосенсибилизаторов, позволяющих осуществлять эффективную и экологически безопасную фотоочистку водной среды от органических загрязнений.

Выбор того или иного фотосенсибилизатора для фотоочистки воды не исчерпывается простым сравнением требуемых концентраций. Для детального сравнения авторами планируется проведение серии дополнительных экспериментов по изучению влияния частоты циклов возбуждения вещества, времени засветки (длительности цикла возбуждения), дисперсности оксидного порошка и

других характеристик композитов на основе керамических широкозонных полупроводников.

Также планируются эксперименты с использованием различных возможных органических, в том числе биоорганических, загрязнителей, что позволит достаточно объективно судить об эффективности применения изучаемых гетерогенных соединений в конкретных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nikitaev Yu.A., Assovskiy I.G., Balenko V.G., Kolesnikov-Svinarev V.I., Kuznetsov G.P. Heterogeneous photosensitizers based on metals' oxides and organic dyes for photodynamic treatment of air and water / Novel Materials, Technologies, and Devices for Space Development. M., Chernogolovka: ICP RAS, 2015. P. 97–98.
2. Assovskiy I.G., Balenko V.G., Nikitaev Yu., Kolesnikov-Svinarev V.I., Kuznetsov G.P. Titanium and Zinc Oxides Photosensitisation // Proc. of Int. Conf. ICONO12/ICOPE2011. Trinity College, Univ. Dublin, 2011.
3. Никитаев Ю.А., Ассовский И.Г., Берлин А.А. О фотоочистке водных сред гетерогенными фотосенсибилизаторами // ДАН. 2019. Т. 488. № 2. С. 142–146.
4. Spikes J.D. Historical review. Photodynamic action: from Paramecium to photochemotherapy // Photochem. Photobiol. 1997. V. 65 S. P. 142S–147S.
5. Вавилов В.С. Особенности физики широкозонных полупроводников и их практических применений // УФН. 1994. Т. 164. № 3. С. 287–296.
6. Yano S., Hirohara S., Obata M., Hagiya Y., Ogura S.-I., Ikeda A., Kataoka H., Tanaka M., Joh T. Current states and future views in photodynamic therapy // J. Photochem Photobiol C. 2011. № 12. P. 46–67.
7. Youssef Z., Vanderesse R., Colombeau L., Baros F., Roques-Carmes T., Frochot C., Wahab H., Toufaily J., Hamieh T., Mohd Gazzali A. The application of titanium dioxide, zinc oxide, fullerene, and graphene nanoparticles in photodynamic therapy // Cancer Nanotechnology. 2017. V. 8. № 6.
8. Лукьянец Е.А. Поиск новых фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии // Фотодинамическая терапия и фотодиагностика. 2013. Т. 2. № 3. С. 3–16.

HETEROGENEOUS PHOTOSENSITIZER BASED ON ZINC OXIDE FOR WATER PHOTO PURIFICATION

Yu. A. Nikitaev^{a,b}, G. P. Kuznetsov^a, I. G. Assovskiy^{a,c}, and Academician of the RAS A. A. Berlin^{a,b}

^a N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

^b Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow Region, Russian Federation

^c National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russian Federation

A new composite material based on zinc oxide microparticles daylight photosensitized by organic dyes is suggested and tested. It is experimentally proven that the material has high effectivity for water photo purification from organic pollution.

Keywords: zinc oxide, photodynamic effect, heterogeneous photosensitizer, microparticles, nanoparticles