
АДСОРБЦИОННАЯ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТА “ПОРИСТОЕ СТЕКЛО–ZnO–Ag” И НАНОПОРОШКА ZnO–Ag

© 2022 г. А. С. Саратовский^{1, 2, *}, Д. В. Бульга³, С. К. Евстропьев^{2, 3, 4}, Т. В. Антропова¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Московский просп., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

³Университет ИТМО, Кронверкский просп., 49, Санкт-Петербург, 197101 Россия

⁴АО НПО “ГОИ им. С.И. Вавилова”, ул. Бабушкина, 36, корпус 1, Санкт-Петербург, 192171 Россия
*e-mail: saratovskija@inbox.ru

Поступила в редакцию 19.07.2021 г.

После доработки 05.09.2021 г.

Принята к публикации 08.10.2021 г.

В статье приведены результаты исследования влияния на адсорбционные свойства микропористого стекла его модифицирования нанокристаллами ZnO–Ag. Исследование процессов адсорбции из растворов органического красителя Chicago Blue Sky проводилось спектрофотометрическими методами. Установлено, что введение нанокристаллов ZnO–Ag в поры стекла увеличивает адсорбционную емкость материала. Показано, что в концентрированных ($>10^{-6}$ М) растворах красителя Chicago Blue Sky процессы адсорбции конкурируют с агрегацией молекул красителей в растворах.

Ключевые слова: пористое стекло, полимер, наночастица, спектр поглощения, адсорбция

DOI: 10.31857/S0132665122010127

ВВЕДЕНИЕ

Усиление экологических проблем во всем мире стимулирует ускоренное развитие методов очистки воды и воздуха от различных органических загрязнений. Использование различных сорбентов является одним из хорошо известных и широко применяемых на практике методов очистки жидких и газообразных сред. В настоящее время наряду с традиционными и широко применяемыми сорбционными методами быстрое развитие получают фотокаталитические процессы, многие из которых основаны на применении полупроводниковых наноматериалов и композитов.

Известно, что фотокаталитические свойства оксидных полупроводниковых материалов связаны с фотогенерацией химически активных форм кислорода под действием внешнего излучения [1–4]. В последнее десятилетие механизм фотокатализа и разработка высокоэффективных фотокаталитических материалов являются предметом интенсивных исследований [2, 3, 5–13].

Одними из наиболее эффективных оксидных фотокатализаторов являются композиционные материалы на основе оксида цинка [1–13]. В [5–11] для усиления фотокаталитических и бактерицидных свойств материалов на основе ZnO применяли добавки соединений серебра. Высокая интенсивность фотогенерации химически активного синглетного кислорода наночастицами ZnO–MgO–Ag наблюдалась ранее в [11].

Таблица 1. Химический состав раствора

Компоненты раствора, мас. %			
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	AgNO ₃	ПВП	H ₂ O
0.26	0.10	2.14	97.50

Фотокаталитические процессы протекают на поверхности материалов, увеличение их дисперсности, сопровождающееся возрастанием удельной поверхности, поэтому существенно повышает эффективность фотокатализаторов. Повышение дисперсности фотокатализаторов достигается как их механическим измельчением, так и применением различных специально разработанных методик синтеза наночастиц. Другим подходом к увеличению удельной поверхности фотокатализаторов является применение в качестве их основы пористых неорганических матриц [14–18].

Хорошо известно, что пористые стекла обладают развитой пористой структурой и высокими адсорбционными свойствами [19, 20], и перспективны для создания на их основе различных функциональных композитов [19, 21].

Роль процессов адсорбции в жидкостных фотокаталитических процессах с участием твердых фотокатализаторов может быть существенна, учитывая очень высокую реакционную способность образующихся на их поверхности различных радикалов и, соответственно, их малое время жизни в жидкой фазе. Формирование адсорбционных слоев, сильно поглощающих активирующее излучение и полностью покрывающих поверхность фотокатализатора, может заметно влиять на его фотокаталитическую активность. Исследование процессов адсорбции различных веществ на поверхности фотокатализаторов является важным для их практического применения.

Цель настоящей работы – исследование процессов адсорбции органического диазокрасителя композитами на основе пористого стекла, содержащими наночастицы ZnO–Ag, и нанопорошками ZnO–Ag.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основы для композита использовали пористое стекло МИП, описанное в [19]. Это стекло характеризуется общей пористостью 29%, удельной поверхностью 164 м²/г и имеет средний размер поперечного сечения пор 3 нм. Ширина канала поры может достигать размеров от 20 до 40 нм. Несмотря на малые размеры пор, крупные органические молекулы способны проникать в поровое пространство стекла [19].

Для синтеза ZnO–Ag нанопорошков использовали полимерно-солевой метод, аналогичный способу, описанному ранее в [22]. В качестве исходных материалов для синтеза применяли водный раствор, содержащий Zn(NO₃)₂, AgNO₃ и высокомолекулярный ($M_w = 1300000$) поливинилпирролидон (ПВП). Состав раствора приведен в табл. 1.

Навеску порошка пористого стекла пропитывали этим раствором в течение 24 ч при 20°C. После извлечения из раствора порошок пористого стекла подвергали сушке при комнатной температуре в течение 1 нед. и термообработке в электрической печи при температуре 550°C в течение 2 ч в воздушной атмосфере. Такой режим термообработки обеспечивает полное разложение нитратов металлов и ПВП и удаление газообразных продуктов [23].

Модифицирующий раствор также был высушен на воздухе, а полученный полимерно-солевой композит был подвергнут термообработке по аналогичному температурно-временному режиму. Полученный композиционный материал представлял собой

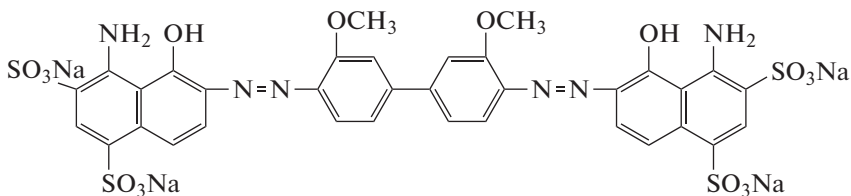


Рис. 1. Структура молекулы красителя Chicago Sky Blue, длина молекулы около 20 нм.

дисперсный порошок, состоящий из кристаллов ZnO, имеющих размер менее 100 нм, и наночастиц серебра [24].

Для изучения процессов адсорбции органических красителей синтезированными материалами был использован водный раствор органического красителя Chicago Sky Blue (CSB) (Sigma Aldrich). Этот краситель широко применяют на практике и использовали ранее [25–27] в качестве модельного органического соединения для оценки фотокаталитических свойств различных материалов.

Структура молекулы красителя приведена в [28] и показана на рис. 1. Молекулярный вес этого красителя составляет 992.8. Спектральные свойства водных растворов CSB и процессы агрегации в них молекул красителя подробно исследованы в [29].

Для изучения процессов адсорбции красителя в работе проводили спектрофотометрические исследования его водных растворов разной концентрации, которые были получены при растворении навесок порошкообразного красителя в дистиллированной воде. Спектральные измерения выполняли на спектрофотометре Perkin Elmer 650 с применением кварцевых кювет толщиной 10 мм.

Для оценки фотокаталитической активности материалов навески порошка ZnO–Ag диспергировали в растворе красителя, полученную суспензию помещали в кварцевую кювету и подвергали УФ облучению ртутной лампой высокого давления ДРТ-240. Спектр излучения лампы приведен в [1]. Плотность мощности УФ излучения составляла 0.25 Вт/см².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а приведен спектр поглощения водного раствора, содержащего 1.1×10^{-5} моль/л CSB (кривая 1). В красной области спектра наблюдается характерная интенсивная полоса поглощения красителя с максимумом $\lambda_{\max} = 618$ нм. Вид спектра поглощения полностью соответствует спектру, описанному ранее в [29]. По результатам измерений растворов с различной концентрацией красителя была построена калибровочная зависимость поглощения на длине волны 618 нм от мольной концентрации CSB (рис. 2б). Полученная зависимость линейна, что полностью соответствует закону Бугера–Ламберта–Бера.

На основании изменений в спектрах поглощения (рис. 2а) по калибровочной прямой (рис. 2б) определяли изменение концентрации CSB в растворах и оценивали адсорбционные свойства материалов.

При адсорбции красителя на поверхности сорбентов его концентрация в растворах уменьшается, что отражается в спектрах поглощения растворов (рис. 2а). На рис. 2а приведены спектры поглощения исходного раствора CSB (кривая 1), и растворов красителя после взаимодействия с необработанным (кривая 2) и модифицированным ПС (кривая 3). Видно, что изменение спектральных свойств раствора в результате его контакта с модифицированным ПС проявляется сильнее, что свидетельствует о большей адсорбции им красителя. Этот результат согласуется с данными работы [30], в которой

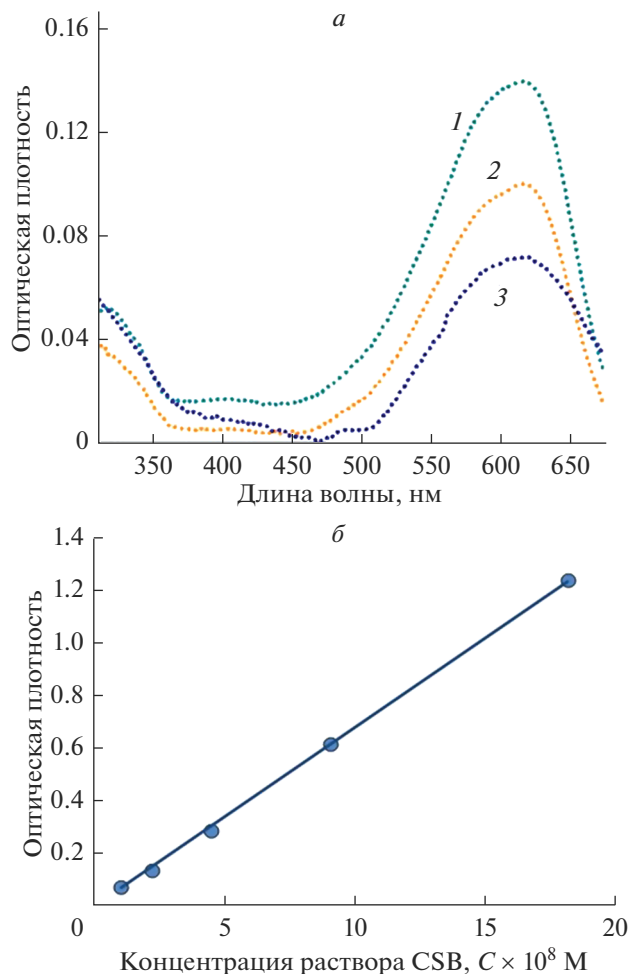


Рис. 2. Спектры поглощения растворов, содержащих краситель Chicago Sky Blue. Исходный раствор (1.1×10^{-6} М) (кривая 1); раствор после контакта с необработанным ПС (кривая 2); раствор после контакта с модифицированным ПС (кривая 3) (а). Зависимость оптической плотности растворов ($\lambda = 618$ нм) от мольной концентрации CSB (б).

было показано, что модифицирование цеолита наночастицами ZnO в порах обеспечивает значительное увеличение эффективности очистки воды от красителя метиленового синего.

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции красителя CSB исходным пористым стеклом (кривая 1), пористым стеклом, модифицированным соединениями цинка и серебра (кривая 2), и порошком ZnO–Ag (кривая 3). Видно, что изотермы адсорбции красителя CSB исходным и модифицированным пористыми стеклами носят немонотонный характер (рис. 3, кривые 1 и 2). При увеличении содержания красителя в растворе до $\sim 5 \times 10^{-6}$ М его адсорбция возрастает. Дальнейшее увеличение содержания CSB в растворе приводит к уменьшению сорбции красителя пористыми стеклами.

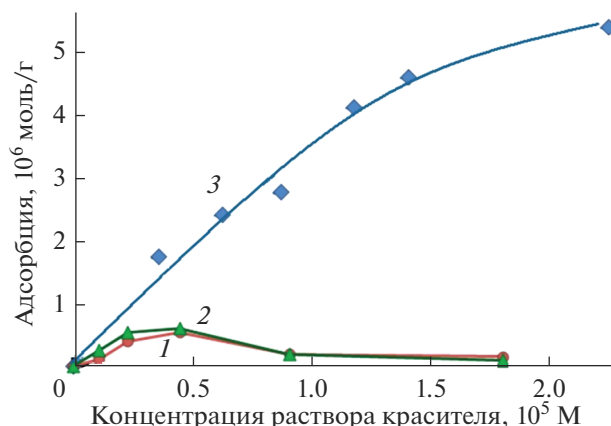


Рис. 3. Изотермы адсорбции красителя на порошках исходного ПС (кривая 1); модифицированного ПС (кривая 2); порошка ZnO–Ag (кривая 3).

Значительно более высокие адсорбционные свойства проявляет порошок ZnO–Ag (рис. 3, кривая 3). Эксперименты показали, что адсорбционная емкость этого порошка составляет не менее 5.5×10^{-6} моль/г.

Сопоставление кривых 1 и 2 (рис. 3) показывает, что введение наноразмерного модификатора несколько увеличивает адсорбционную емкость ПС, однако этот эффект невелик, что может быть связано с малым содержанием модифицирующей добавки в порых стекла.

Немонотонный характер изотерм адсорбции красителя пористыми стеклами описан в [31] и связан с различными процессами с участием адсорбата, протекающими в растворах при увеличении его содержания. Для CSB таким процессом является агрегация его молекул, сильно проявляющаяся в водных растворах даже при относительно низких концентрациях красителя [29]. Равновесие между мономерами и димерами молекул красителя можно описать уравнением (1) [29]: размеры молекулы CSB сопоставим по размеру с молекулой красителя метиленового синего и составляет около 20 нм.



$$K_{dim} = \frac{[\text{CSB}_2]}{[\text{CSB}]^2}. \quad (1)$$

В [29] было установлено, что значение константы равновесия K_{dim} реакции димеризации CSB (1) в водных растворах составляет 55×10^3 л/моль, а изменение свободной энергии Гиббса в процессе димеризации составляют 28 ± 2 кДж/моль для растворов с относительно небольшой ионной силой ($I = 0.01$). Эти данные свидетельствуют о высокой склонности молекул CSB к агрегации в водных растворах.

Оценочные расчеты, проведенные на основании полученной нами изотермы сорбции CSB порошком ZnO–Ag, показали, что изменение свободной энергии Гиббса при адсорбции составляет 26 кДж/моль. Это позволяет сделать вывод о том, что адсорбция носит физический характер и определяется силами межмолекулярного взаимодействия.

На основании данных [29] и полученных экспериментальных результатов (рис. 2) можно заключить, что в водных растворах с концентрацией CSB более 10^{-7} М процессы адсорбции конкурируют с агрегацией молекул этого красителя. Последний про-

цесс становится преобладающим по мере увеличения концентрации красителя в растворе.

Кинетика адсорбции. Рассмотрим кинетику адсорбции красителя более подробно на примере нанопорошка ZnO–Ag.

Для описания кинетики адсорбции различных веществ из растворов на поверхности твердых тел предложены и используются различные модели [32–35]. Кинетическое уравнение первого порядка, описывающее процесс адсорбции на поверхности твердых тел, может быть записано в виде [32, 33]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_f (q_e - q_t), \quad (2)$$

где q_t (ммоль/г) – количество красителя, адсорбированного 1 г сорбента к моменту времени t ; q_e – равновесная адсорбционная емкость сорбента; k_f (мин⁻¹) – константа скорости адсорбции; t – продолжительность процесса адсорбции (мин). При начальных условиях $q_t = 0$ при $t = 0$ интегрирование (2) приводит к уравнению (3) [33]:

$$\lg q_e - \lg (q_e - q_t) = k_f t / 2.303. \quad (3)$$

На рис. 4а, кривая 1 приведена зависимость относительной концентрации красителя в растворе от продолжительности процесса адсорбции нанопорошком ZnO–Ag. Видно, что наиболее сильное изменение концентрации происходит в течение первых 30–40 мин процесса и в дальнейшем сорбционная емкость существенно уменьшается.

На рис. 4б приведена зависимость $\lg(q_e - q_t) = f(t)$, построенная на основании данных, представленных на рис. 4а. Полученные данные удовлетворительно описываются линейной зависимостью.

На рис. 4а, кривые 2 и 3 приведены зависимости относительной концентрации красителя от продолжительности УФ облучения раствора, соответственно не содержащего добавки порошка ZnO–Ag (кривая 2).

Физико-химические процессы, протекающие при фотообработке суспензии порошка ZnO–Ag, можно проиллюстрировать схемами, приведенными на рис. 5. При отсутствии УФ излучения удаление молекул красителя из раствора определяется их адсорбцией на поверхности порошка (рис. 5а):



УФ облучение водного раствора CSB, не содержащего добавок порошка ZnO–Ag, приводит к медленному фоторазложению молекул красителя в объеме раствора (рис. 4а, кривая 2):



что соответствует схеме, показанной на рис. 5б.

УФ облучение водной суспензии порошка ZnO–Ag, содержащей CSB, приводит к быстрому удалению красителя из раствора (рис. 4а, кривая 3). Процесс удаления молекул красителя из раствора при УФ облучении иллюстрируется схемой, представленной на рис. 5в.

Часть молекул красителя, находящихся в растворе, может подвергаться фоторазложению по реакции (5). Из данных рис. 4а видно, что доля этих молекул мала. Другая часть молекул CSB при контакте раствора с поверхностью порошка может адсорбироваться на поверхности (уравнение (4) и рис. 5б). Адсорбированные молекулы подвергаются окислению химически активными формами кислорода (ROS), образующимися на поверхности порошка ZnO–Ag под действием УФ облучения:



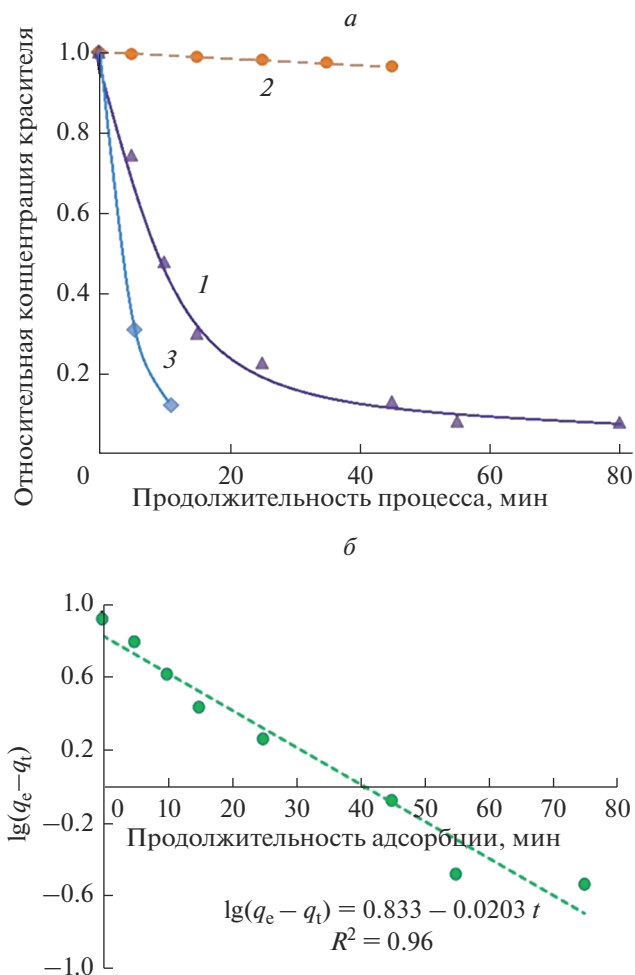


Рис. 4. Зависимость относительной концентрации красителя в растворе от продолжительности процесса адсорбции порошком ZnO–Ag (кривая 1); от продолжительности УФ облучения (кривая 2) и от продолжительности фотокаталитического разложения красителя порошком ZnO–Ag под действием УФ облучения (кривая 3) (а). Зависимость $\lg(q_e - q_t) = f(t)$ (б).

Адсорбция красителя и разложение его молекул в объеме раствора, описываемые уравнениями (4) и (5), протекают параллельно, одновременно уменьшая концентрацию CSB в растворе.

Процессы адсорбции красителя (4) и последующего его окисления активными формами кислорода (6) являются последовательными. Поэтому скорость удаления красителя при последовательном протекании процессов (4) и (6) не может превышать скорости его адсорбции на поверхности порошка. Сопоставление кривых 1 и 3 (рис. 4а) показывает, что фотокаталитическое удаление красителя из суспензии порошка (кривая 3) ZnO–Ag протекает значительно быстрее, чем адсорбция красителя (кривая 1). Удаление молекул CSB из объема раствора при прямом воздействии на них света по реакции (4) незначительно (кривая 2). Это позволяет предположить, что фоторазло-

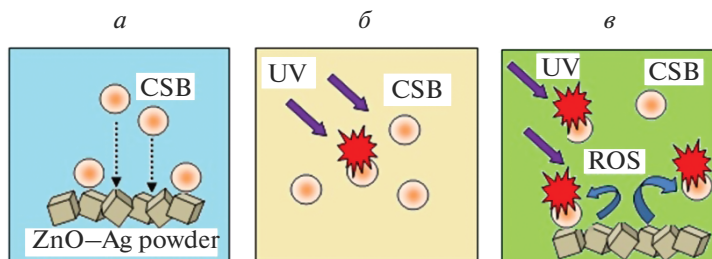


Рис. 5. Схемы, иллюстрирующие физико-химические процессы, протекающие при удалении красителя из раствора при его адсорбции на поверхности порошка ZnO–Ag (*а*); при УФ облучении водного раствора красителя (*б*); при УФ облучении водной суспензии порошка ZnO–Ag, содержащей краситель, где ROS-активные формы кислорода (*в*).

жению под действием химически активных форм кислорода подвергаются не только адсорбированные на поверхности порошка молекулы CSB, но и молекулы, находящиеся в растворе, что может быть описано схемой, представленной на рис. 5в.

Механизм взаимодействия CSB с поверхностью нанопорошка ZnO–Ag. Хорошо известно, что на поверхности многих сорбентов присутствуют OH-группы, которые могут являться брэнстедовскими кислотными центрами, способными передавать протон адсорбирующейся молекуле основания [36]. Взаимодействие находящихся на поверхности сорбента OH групп с адсорбированными молекулами находит свое отражение в изменении интенсивности и сдвиге полос поглощения OH групп в ИК спектрах в области $3500\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ [36, 37].

На рис. 6а приведены ИК спектры поглощения в области $3400\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ высушенных порошков: красителя (кривая 1), исходного порошка ZnO–Ag (кривая 2) и порошка ZnO–Ag, после взаимодействия с раствором CSB (концентрация 10^{-6} М) (кривая 3). В спектре исходного порошка практически не наблюдается полос поглощения OH групп (кривая 2), а адсорбция CSB на его поверхности приводит лишь к появлению слабых полос поглощения красителя (кривые 1 и 3).

Взаимодействие молекул красителя с поверхностью нанопорошка ZnO–Ag проявляется в изменениях ИК спектров, наблюдаемых в области $800\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ (рис. 6б). В этой области спектра наблюдаются многочисленные интенсивные полосы поглощения различных структурных групп красителя (CH_2 , CH_3 , --N=N-- , S=O и других) [38]. Некоторые из них (например, --N=N-- , NH_2 , --SO_3^-) могут выступать донорами электронов при взаимодействии с ионами переходных металлов. В [39] взаимодействие молекул CSB с поверхностью сорбента осуществлялось посредством групп --SO_3^- молекул красителя.

Из рис. 6б видно, что при адсорбции красителя в спектрах наблюдаются существенные изменения интенсивности и спектрального положения полос поглощения, свидетельствующие о взаимодействии его молекул с поверхностью порошка. Сильное взаимное перекрытие полос поглощения, определяемых колебаниями различных групп CSB, не позволяет идентифицировать структурные элементы молекул красителя, взаимодействующих с поверхностью порошка. Наличие в структуре молекул красителя этих групп позволяет CSB, при взаимодействии с ионами Zn^{2+} на поверхности нанопорошка, играть роль льюисовского основания.

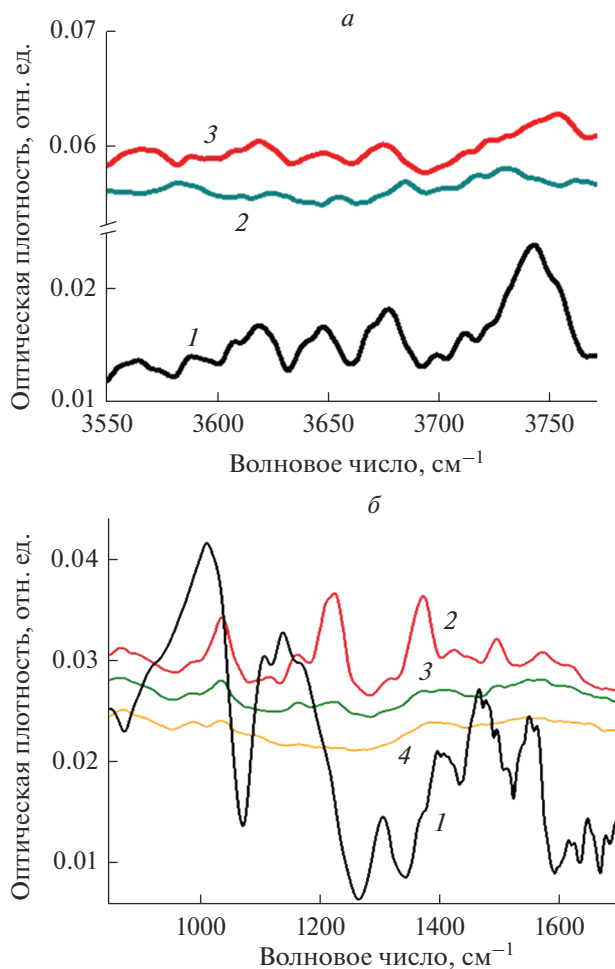


Рис. 6. ИК-спектры поглощения в области $3400\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ высушенных порошков: красителя (кривая 1), исходного порошка ZnO–Ag (кривая 2) и порошка ZnO–Ag, после взаимодействия с раствором CSB (концентрация 10^{-6} М) (кривая 3) (а). ИК спектры поглощения в области $850\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ порошков: красителя (кривая 1), порошков ZnO–Ag, после взаимодействия с растворами CSB различной концентрации: 10^{-6} М (кривая 2); 10^{-7} М (кривая 3); 10^{-8} М (кривая 4) (б).

Из сопоставления кривых 2–4 (рис. 6б) видно также, что интенсивность полос поглощения в спектрах порошков ZnO–Ag снижается с уменьшением содержания красителя в растворах, с которыми порошки находились в контакте. Это является закономерным отражением уменьшения содержания CSB, адсорбировавшегося на поверхности порошков в соответствии с изотермой адсорбции (рис. 3, кривая 3). Отметим, что спектральное положение полос поглощения и общий вид спектров одинаковы для порошков с различным содержанием красителя на поверхности порошков (рис. 6б, кривые 3 и 4). Это позволяет предположить единый механизм взаимодействия поверхности порошков с молекулами красителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Частицы нанопорошка ZnO–Ag активно адсорбируют из водных растворов молекулы диазокрасителя Chicago Sky Blue. Установлено, что создание композитов на основе этих наночастиц и пористого стекла увеличивает его адсорбционные свойства. Водная суспензия нанопорошка обладает высокими фотокаталитическими свойствами, при этом фоторазложению под действием химически активных форм кислорода подвергаются не только адсорбированные на поверхности порошка молекулы CSB, но и молекулы, находящиеся в растворе. Данные ИК спектроскопии позволяют предположить, что при взаимодействии с поверхностью порошка ZnO–Ag, этот краситель играет роль льюисовского основания.

Работа в части синтеза композита “пористое стекло–ZnO–Ag” выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1). Авторы благодарят М.А. Гирсову за помощь при проведении высокотемпературных обработок синтезированных материалов.

Настоящая работа в части исследования структуры и свойств композита была поддержана грантом Российского Научного Фонда (грант № 20-19-00559).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evstropiev S.K., Vasilyev V.N., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V., Volkova N.A., Boltenev I.A.* Photoactive ZnO nanosuspension for intensification organics contaminations decomposition // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2018. V. 134. P. 45–50.
2. *Evstropiev S.K., Lesnykh L.V., Karavaeva A.V., Nikonorov N.V., Oreshkina K.V., Mironov L.Yu., Maslennikov S.Yu., Kolobkova E.V., Bagrov I.V.* Intensification of photodecomposition of organics contaminations by nanostructured ZnO–SnO₂ coatings prepared by polymer–salt method. // *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification* 2019. V. 142. P. 107587(1)–107587(8).
3. *Li Y., Zhang W., Niu J., Chen Y.* Mechanism of photogenerated reactive oxygen species and correlation with the antibacterial properties of engineered metal–oxide nanoparticles // *ACS Nano*. 2012. V. 6. № 6. P. 5164–5173.
4. *Vatansver F., de Melo W.C.M.A., Avcı P., Vecchio D., Sadasivam M., Gupta A., Chandran R., Karimi M., Parizotto N.A., Yin R., Tegos G.P., Hamblin M.R.* Antimicrobial strategy centered around reactive oxygen species – bactericidal antibiotics, photodynamic therapy, and beyond // *FEMS Microbiol. Rev.* 2013. V. 37. P. 955–989.
5. *Das S., Misra A.J., Rahman A.P.H., Das B., Jayabalan R., Tamhankar A.J., Mishra A., Lundborg C.S., Tripathy S.K.* Ag–SnO₂–ZnO core–shell nanocomposites assisted solar–photocatalysis downregulates multidrug resistance in *Bacillus* sp.: A catalytic approach to impede antibiotic resistance // *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2019. V. 259. P. 118065(1)–118065(14).
6. *Cheng Z., Zhao S., Han L.* A novel preparation method for ZnO/γ-Al₂O₃ nanofibres with enhanced absorbability and improved photocatalytic water–treatment performance by Ag nanoparticles // *Nanoscale*. 2018. V. 10. P. 6892–6899.
7. *Karunakaran C., Rajeswari V., Gomathisankar P.* Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of sol–gel synthesized ZnO and Ag–ZnO // *Mater. Sci. in Semiconductor Processing*. 2011. V. 14. № 2. P. 133–138.
8. *Michael R.J.V., Sambandam B., Muthukumar T., Umapathy M.J., Manoharan P.T.* Spectroscopic dimensions of silver nanoparticles and clusters in ZnO matrix and their role in bioinspired antifouling and photocatalysis // *Phys. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 8511–8555.
9. *Zheng Y., Zheng L., Zhan Y., Lin X., Zheng Q., Wei K.* Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: synthesis, characterization, and photocatalysis // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. № 17. P. 6980–6986.
10. *Height M.J., Pratsinis S.E., Mekasuwandumrong O., Praserthdam P.* Ag–ZnO catalysts for UV–photodegradation of methylene blue // *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2006. V. 63. P. 305–312.
11. *Bagrov I.V., Kiselev V.M., Evstropiev S.K., Saratovskii A.S., Demidov V.V., Matrosova A.S.* Singlet oxygen generation in microcapillary optical elements with photoactive coatings // *Opt. Spectr.* 2020. V. 128. № 2. P. 214–219.
12. *Wang S., Kuang P., Cheng B., Yu J., Jiang C.* ZnO hierarchical microsphere for enhanced photocatalytic activity // *J. Alloys and Compounds*. 2018. V. 741. P. 622–632.
13. *Theerthagiri J., Salla S., Senthil R.A., Nithyadharseni P., Madankumar A., Arunachalam P., Maiyagan T., Kim H.-S.* A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications // *Nanotechnology*. 2019. V. 30(39). P. 392001.

14. *Li R., Zhang L., Wang P.* Rational design of nanomaterials for water treatment // *Nanoscale*. 2015. V. 7. P. 17167–17194.
15. *Corma A., Garcia H.* Zeolite-based photocatalysts // *Chem. Commun.* 2004. V. 13. P. 1443–1459.
16. *Zhang G., Song A., Duan Y., Zhang S.* Enhanced photocatalytic activity of TiO₂/zeolite composite for abatement of pollutants // *Microporous and Mesoporous Mater.* 2018. V. 255. P. 61–68.
17. *Liao G., He W.* Investigation of microstructure and photocatalytic performance of a modified zeolite supported nanocrystals TiO₂ composite // *Catalysts*. 2019. V. 9. P. 502.
18. *Wang Y.M., Liu S.W., Xiu Z., Jiao X.B., Cui X.P., Pan J.* Preparation and photocatalytic properties of silica gel-supported TiO₂ // *Mater. Lett.* 2006. V. 60. № 7. P. 974–978.
19. *Rysiakiewicz–Pasek E., Antropova T., Cizman A., Pshenko O., Polyakova I.* New Insight into Phase Transitions of Porous Glass-Based Ferroelectric Nanocomposites // *Materials*. 2020. V. 13. № 17. P. 3698/1–3698/10.
20. *Kreisberg V.A., Antropova T.V.* Changing the relation between micro- and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014. V. 190. № 1. P. 128–138.
21. *Андреева О.В., Сидоров А.И., Стаселько Д.И., Хрущева Т.А.* Синтез и оптические свойства гибридных “плазмон–экситонных” наноструктур на основе Ag–AgI в нанопористом силикатном стекле // *ФТТ*. 2012. Т. 54. Вып. 6. С. 1215–1219.
22. *Evsropiev S.K., Nikonorov N.V., Saratovskii A.S.* Double stabilization of silver molecular clusters in thin films // *Research on Chemical Intermediates*. 2020. V. 46. P. 4033–4046.
23. *Дукельский К.В., Евстропьев С.К.* Формирование защитных наноразмерных покрытий на основе Al₂O₃ (Al₂O₃–AlF₃) на поверхности стекла // *Оптический журн.* 2011. Т. 78. № 2. С. 71–81.
24. *Вольгин В.М., Данилович Д.П., Евстропьев С.К., Дукельский К.В., Сенчик К.Ю., Садовничий П.В., Киселев В.М., Багров И.В., Саратовский А.С., Никоноров Н.В., Безбородкин П.В.* Синтез и исследование структуры и свойств фотоактивных ZnO–SnO₂–Ag(AgCl) наноматериалов для медицины и экологических приложений // *Оптика и спектроскопия*. 2021. Т. 129. № 5. С. 642–650.
25. *Volkova N.A., Evsropiev S.K., Istomina O.V., Kolobkova E.V.* Photolysis of diazo dye in aqueous solutions of metal nitrates // *Opt. spectr.* 2018. V. 124. № 4. P. 489–493.
26. *Boltenkov I.S., Kolobkova E.V., Evsropiev S.K.* Synthesis and characterization of transparent photocatalytic ZnO–Sm₂O₃ and ZnO–Er₂O₃ coatings // *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2018. V. 367. P. 458–464.
27. *Mohamed R.M., Mkhallid I.A., Al-Thabaiti S.A., Mohamed M.* Nano Cu metal doped on TiO₂–SiO₂ nanoparticle catalysts in photocatalytic degradation of direct blue dye // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. V. 13. № 7. P. 4975–4980.
28. *Abbott L.C., Batchelor S.N., Jansen L., Oakes J., Smith J.R.L., Moore J.N.* Spectroscopic studies of Direct Blue 1 in solution and on cellulose surfaces: effects of environment on a bis-azo dye // *New J. Chemistry*. 2004. V. 28. № 7. P. 815–821.
29. *Abbott L.C., Batchelor S.N., Oakes J., Lindsay Smith J.R., Moore J.N.* Spectroscopic studies of the Intermolecular Interactions of a Bis-Azo Dye, Direct Blue 1, on Di and Trimerization in Aqueous Solution and in Cellulose // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 13786–13735.
30. *Eljky A.S., Yousef H.F., Elzaref A.S.* Adsorption of dye from wastewater onto ZnO nanoparticles-loaded zeolite: kinetic, thermodynamic and isotherm studies // *De Gruyter. Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 2020. V. 234. № 2. P. 255–278.
31. *Giles C.H., MacEwan T.H., Nakwa S.N., Smith D.* Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of sorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids // *J. Chemical Soc.* 1960. P. 3973–3993.
32. *Lagergren S.* Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Sevenska Vetenskapakademiens // *Handlingar*. 1898. V. 24. P. 1–39.
33. *Kaur S., Rani S., Mahajan R.K.* Adsorption kinetics for the removal of hazardous dye Congo Red by biowaste materials as adsorbents // *J. Chem.* 2013. V. 2013. Article P. 1–13.
34. *Weber M.J., Morris J.* Kinetic of adsorption on carbon from solution // *ASCE J. Saint Engineering Division*. 1963. V. 89. P. 31–59.
35. *Ho Y.S., McKay G.* The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat // *Water Research*. 2000. V. 34. № 3. P. 735–742.
36. *Лаукитус Е.А.* Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе. Применение ИК спектроскопии. Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова, 2010. 55 с.
37. *Liteftii K., Freire M.S., Stitou M., González-Álvarez J.* Adsorption of an anionic dye (Congo red) from aqueous solutions by pine bark // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 16530.
38. *Socrates G.* Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts. Third Edition, John Wiley and Sons, Ltd, 2001, Chichester, N.Y., Toronto. P. 362.
39. *Dey D., Islam M.N., Hussain S.A., Bhattacharjee D.* Effect of temperature and ionic concentration on self-assembled films of Chicago Sky Blue // *Chin. Phys. Lett.* 2008. V. 25. № 10. P. 3732–3734.