

**ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОИНДУЦИРОВАННОЙ МОДИФИКАЦИИ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ
ФОТОДЕГРАДАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ВОДНЫХ СРЕДАХ**

**EFFECT OF THE PLASMA-INDUCED MODIFICATION
OF CATALYSTS ON THE CATALYTIC PERFORMANCE
IN THE PHOTODEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS IN AQUEOUS MEDIA**

***Н. А. Савастенко¹, А. В. Медведский¹,
В. А. Люшкевич², И. И. Филатова², С. А. Маскевич¹***
***N. A. Savastenko¹, A. V. Miadzvetski¹, V. A. Lyushkevich²,
I. I. Filatova, S. A. Maskevich¹***

¹*Учреждение образования «Международный государственный экологический институт
имени А. Д. Сахарова» Белорусского государственного университета, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ,
г. Минск, Республика Беларусь
nataliesavastenko@iseu.by*

²*Институт физики НАН Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь,*

¹*International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, ISEI BSU
Minsk, Republic of Belarus*

²*B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus*

Проанализирована эффективность использования неравновесной плазмы диэлектрического барьерного разряда (ДБР) и высокочастотного разряда (ВЧ) для повышения активности фотокатализаторов на основе ZnO и TiO₂ в реакциях фотодегradации метилового оранжевого (МО), амоксициллина и кофеина. ДБР создавался в воздухе при нормальном давлении. ВЧ-разряд – при пониженном давлении (15 Па) в атмосфере аргона или смеси аргон-аллиловый спирт. Плазма ВЧ-разряда была использована для плазмо-химической полимеризации, при этом аргон был использован в качестве газа-носителя, а аллиловый спирт в качестве прекурсора. Фотокаталитическая активность катализаторов оценивалась в реакциях фотодегradации МО как модельного вещества для азо-класса загрязнителей, а амоксициллина и кофеина как модельных веществ для фармацевтических загрязнителей. Активность катализаторов оценивали по значениям констант реакций фотодегradации.

The efficiency of using non-equilibrium dielectric barrier discharge (DBD) and radio frequency (RF) discharge plasma was analyzed from the point of view of improving the ZnO- and TiO₂-based photocatalysts performance in heterogeneous photocatalytic degradation of methyl orange dye (MO), amoxicillin and caffeine. The DBD was generated in air under atmospheric pressure. RF-discharge was created either in argon or argon-allyl alcohol mixture at the pressure of 15 Pa. The RF-plasma was applied for plasma-chemical polymerization process with allyl alcohol as the precursor and argon as a carrier gas. The photocatalytic activity of the catalysts was evaluated for the degradation of MO as a model of azo-class pollutants, amoxicillin and caffeine as a model pharmaceutical pollutants in aqueous solutions under UV irradiation. The value rate constant for the photodegradation reaction was used to compare the photocatalytic activity of various catalysts.

Ключевые слова: фотокатализатор, оксид цинка, ZnO, диоксид титана, TiO₂, фотодегradация, метиловый оранжевый, кофеин, наночастицы, обработка в плазме.

Keywords: photocatalyst, zinc oxide, ZnO, titanium dioxide, TiO₂, photodegradation, methyl orange, caffeine, hydrothermal, nanoparticles, plasma treatment.

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2023-2-42-46>

Загрязнение воды органическими веществами – одна из важнейших и наиболее актуальных экологических проблем современного мира. Большое разнообразие органических загрязнителей попадают в окружающую среду из-за сброса промышленных отходов в воду. Одним из основных источников этих загрязнителей являются отходы промышленных процессов, в которых используются красители для окрашивания волокон, бумаги и пластика. Значительное количество красителей, применяемых в промышленности являются азокрасителями. Азокрасители рассматриваются как канцерогены так, как они могут разлагаться до потенциально канцерогенных и мутагенных продуктов, таких как амины, бензидин, нафталин и другие ароматические соединения. Поэтому удаление азокрасителей из водных сред имеет важное экологическое значение.

Фармацевтические препараты в настоящее время также являются широко распространенными загрязнителями окружающей среды. Ежегодно назначается большое количество фармацевтических продуктов. Годовое использование фармацевтических препаратов оценивается в пределах от 10×10^4 до 2×10^5 тонн [1, 2]. Фармацевтические препараты могут достигать концентрации в воде от наногرامмов на литр (нг л^{-1}) до миллиграммов на литр (мкг л^{-1}). С одной стороны, такие концентрации могут показаться незначительными. Однако, некоторые загрязняющие вещества могут накапливаться и приводить к неблагоприятным последствиям как для человека, так и для экосистем, например, к резистентности к антибиотикам, к различным мутационным эффектам и т. д. [1, 2].

Большинство органических загрязнителей являются стойкими. Многие из них плохо поддаются биологическому разложению в водной среде. Фотокаталитическое разложение органических загрязнителей считается более перспективным, чем обычные методы очистки сточных вод, такие как опреснение, адсорбция и обратный осмос. Фотокатализаторы на основе оксида цинка (ZnO) и диоксида титана (TiO_2) не только разлагают органические соединения, в том числе и органические красители, но и минерализуют их до CO_2 , H_2O и неорганических. ZnO и TiO_2 также обладают большим потенциалом для удаления фармацевтических соединений.

Оксид цинка и диоксид титана в форме анатаза являются наиболее изученными фотокатализаторами. ZnO и TiO_2 – полупроводники n-типа с химической и термической стабильностью, нетоксичностью по отношению к человеку и окружающей среде. На сегодняшний день ZnO и TiO_2 считаются лучшими фотокаталитическими материалами для фотодegradации органических загрязнений. Несмотря на множество известных преимуществ использования ZnO и TiO_2 , эти материалы характеризуются низкой эффективностью в видимом диапазоне и узким диапазоном светочувствительности, что ограничивает его использование в ультрафиолетовой области. Поскольку более 40 % солнечной энергии приходится на видимый диапазон, использование видимого света является более эффективным, чем ультрафиолетового (УФ). Поэтому актуальной является задача разработки новых методов для повышения эффективности фотокатализаторов.

Допирование ZnO и TiO_2 атомами различных элементов или наночастицами, их фотосенсибилизация считаются многообещающими методами увеличения спектрального диапазона поглощения света и повышения фотокаталитической активности. Допирование фотокатализаторов атомами металлов, в том числе, благородных металлов, переходных металлов, а также неметаллов, наночастицами, в том числе, плазмонными, оказывается эффективным для ускорения процессов переноса фотоиндуцированных электронов, сужения запрещенной зоны ZnO и TiO_2 , и как следствие, повышением фотокаталитической активности. Фотосенсибилизация полупроводниковых катализаторов порфиринами оказалась эффективной для разложения MO , нитрофенола (4-NP) и атразина под действием излучения видимого диапазона, то есть повышение активности материалов происходило за счет расширения спектрального диапазона поглощаемого света.

Повышение активности катализатора можно обеспечить также изменением морфологии или химического состава его поверхности. Эффективным способом изменения морфологии поверхности и увеличения поверхностной концентрации различных функциональных групп является обработка в неравновесной плазме [3–5].

В настоящей работе проанализировано влияние плазменной и плазмохимической модификации на эффективность повышения активности ZnO - и TiO_2 -фотокатализаторов на основании серии проведенных исследований [3-5 и указанные в [3,5] предыдущие работы].

Сравнение влияния плазменной обработки на активность фотокатализаторов различного компонентного состава в реакциях фотодegradации органических загрязняющих веществ на примере модельных реакций фотодegradации MO , амоксициллина и кофеина бензоата натрия (кофеина) под действием ультрафиолетового излучения в водных суспензиях синтезированных образцов.

Рассмотрены следующие катализаторы:

1. Немодифицированный ZnO (порошок оксида цинка ZnO (Ч, «ЭКОС-1», Россия). В дальнейшем обозначается как Cat-1.

2. Химически модифицированный ZnO (порошок оксида цинка ZnO (Ч, «ЭКОС-1», Россия) путем импрегнирования плазмонными наночастицами серебра. В дальнейшем обозначается как Cat-2, гибридный катализатор ZnO/Ag .

3. Наночастицы TiO_2 (анатаз, Aldrich, < 25 nm, 99,7 %). В дальнейшем обозначается как Cat-3.

4. Химически модифицированные наночастицы TiO_2 (анатаз, Aldrich, < 25 nm, 99,7 %) путем импрегнирования Ru-содержащим сенситизирующим красителем N3. В дальнейшем обозначается как Cat-4.

5. Наноструктурированный TiO_2 , синтезированный гидротермальным методом. В дальнейшем обозначается как Cat-5.

Модификация в плазме включала:

1. Обработку в плазме ДБР в воздушной атмосфере при различных значениях E_{eff} – эффективной поглощенной материалом за время обработки в плазме энергии.

2. Обработку в плазме высокочастотного разряда (ВЧ) в инертной атмосфере Ar, мощность 300 Вт, давление в камере 15 Па, скорость потока газа 20 сксм, время обработки 15 мин.

3. Покрытие полимерной полиаллиловой тонкой пленкой в плазме (ВЧ-плазма в реактивной атмосфере ($\text{Ar} +$ аллиловый спирт как прекурсор), мощность 300 Вт, давление в камере 15 Па, скорость потока газа 20 сксм:1,5 сксм 15 мин, толщина пленки 100 нм или ВЧ-плазма в реактивной атмосфере ($\text{Ar} +$ аллиловый спирт как прекурсор), мощность 300 Вт, давление в камере 15 Па, скорость потока газа 20 сксм:1,5 сксм 30 мин толщина пленки 200 нм).

Плазменная обработка образцов проводилась в плазме диэлектрического барьерного разряда, создаваемого в воздухе при нормальном давлении. Общая схема установки для обработки катализаторов в плазме приведена на рис. 1а.



Рисунок 1 – Схема установки для создания диэлектрического барьерного разряда (а) и реактора (б) “Piccolo”

Детальное описание установки и измерения электрических параметров разряда можно найти в [3–5]. Энергия, введенная в плазму ДБР, рассчитана как площадь фигуры, построенной в координатах: перемещенный заряд – напряжение на электродах ячейки (вольт-кулоновская характеристика, циклограмма, (Q-U)-диаграмма):

$$E_{el} = \oint U(t)dQ \equiv \text{Площадь } (Q - U) - \text{ диаграммы.} \quad (1)$$

Величина эффективной энергии (E_{eff}), поглощенной материалом за время обработки, оценивалась по формуле:

$$E_{eff} = E_{el} t_{ret} f, \quad (2)$$

где t_{ret} – время обработки материалов в плазме, f – частота разряда.

Общий вид и схематическое представление реактора для обработки электрокатализаторов и фотокатализаторов на основе TiO_2 в плазме емкостного ВЧ разряда пониженного давления представлены на рисунке 1б. Реактор изготовлен компанией «Plasma Electronic GmbH» (Neuenburg, Germany). Высоковольтный электрод изготовлен в виде стержня. Заземленный электрод выполнен в виде цилиндра со встроенными ребрами, обеспечивающими равномерную обработку порошкообразных материалов при вращении цилиндра. Фотокатализаторы на основе TiO_2 обрабатывались в плазме ВЧ-разряда в реактивной атмосфере (в присутствии паров алиллового спирта, пропен-2-ол-1, C_3H_6O) после импрегнирования красителем N3 для инкапсуляции молекул красителя и их фиксации на поверхности катализатора. Так как в результате обработки на поверхности катализатора образовывалась полимерная пленка, то были изготовлены образцы, не содержащие молекул N3, но покрытые полиаллиловой пленкой. Для синтеза наночастиц Ag в 50 мл водного раствора нитрата серебра $AgNO_3$ ($C=10^{-3}$ М), нагретого до кипения, добавляли 1 мл 1% водного раствора цитрата натрия $C_6H_5O_7Na_3$. Далее полученный раствор выдерживали 1 час при температуре кипения. Подробное описание метода приготовления коллоида наночастиц серебра можно найти в предыдущей работе [5].

Фотокаталитическую активность исследовали в модельной реакции разложения кофеина бензоата натрия, метилового оранжевого или амоксициллина под действием ультрафиолетового излучения в водных суспензиях синтезированных образцов. При проведении экспериментов для приготовления суспензии навеску катализатора массой 40 мг смешивали с 20 мл водного раствора кофеина бензоата натрия или амоксициллина концентрации 300 мг/л или метилового оранжевого концентрации 50 мг/л. Растворы приготовлены на основе дистиллированной воды. Выбранные концентрации модельных веществ для модельных реакций находятся в диапазоне концентраций фармакологических отходов или отходов текстильной промышленности, содержащихся в сточных водах. Установлено также, что выбранные значения концентрации модельных веществ попадают в линейный диапазон калибровочного графика зависимости оптической плотности от концентрации поглощающего вещества. Суспензии катализаторов в водных растворах модельных веществ подвергали воздействию излучения в УФ-диапазоне (использовалось излучение ртутно-кварцевой лампы ДРТ-240). Концентрации модельного вещества в растворе определялись с помощью спектрофотометра SOLAR PB 2201 (SOLAR, Беларусь).

Относительную концентрацию модельного вещества C_r определяли по данным измерений оптической плотности в максимуме поглощения:

$$C_r = \frac{C(t)}{C_0} \cdot 100\% = \frac{A_t}{A_0} \cdot 100\% \quad C_r = \frac{c(t)}{c_0} \cdot 100\% = \frac{A_t^{465}}{A_0^{465}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где C_0 – начальная концентрация модельного вещества, $C(t)$ – концентрация модельного вещества после облучения его УФ излучением в момент времени t , A_0 и A_t – оптическая плотность раствора модельного вещества в максимуме поглощения до начала облучения и в момент времени t после начала облучения образца соответственно.

Измерение каждого спектра поглощения облученного раствора проводилось через 30 мин после облучения. Спектры некоторых растворов повторно измерялись через сутки (24 часа).

Константу скорости реакции фотодеградации, определяемую по наклону графика зависимости концентрации C_r от времени, использовали в качестве количественной характеристики фотокаталитической активности образцов.

Для сравнения фотокаталитической активности различных образцов предполагали, что реакция фотодеградации может быть описана уравнением первого порядка, следовательно, кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{dC}{dt} = -kC. \quad (4)$$

Здесь C – концентрация разлагаемого вещества, k – константа реакции. Решение уравнения (5) можно представить следующим образом:

$$C(t) = C_0 e^{-kt}. \quad (5)$$

Таким образом, построив зависимость $\ln \frac{C(t)}{C_0}$ от времени, значения константы скорости реакции можно легко найти по графику.

$$\ln \frac{C(t)}{C_0} = -kt. \quad (6)$$

В таблице 1 представлены данные об изменении констант скоростей реакций с участием катализаторов Cat-1 – Cat-5 после различных видов обработки.

Таблица 1

Изменение констант скоростей реакций фотодеградации с участием катализаторов в результате плазменной или плазмо-химической обработки

Катализатор	Модификация плазме, вид разряда (для ВЧ-разряда: химический состав газовой атмосферы, мощность разряда, скорость потока газа, время обработки, толщина полимерной пленки)	Модельное вещество / исходная концентрация, мг/л.	Константы скоростей модельных реакций до и после модификации, k_1/k_2 , c^{-1}	Отношение, k_2/k_1 , отн. ед.
Cat-1.	ДБР, $E_{eff} = 3180$ Дж ¹	МО, 50 мг/л	$1,4 \cdot 10^{-3} / 1,1 \cdot 10^{-2}$	~ 8
Cat-2.	ДБР, $E_{eff} = 9750$ Дж ¹	МО, 50 мг/л	$1,3 \cdot 10^{-3} / 4,0 \cdot 10^{-3}$	~ 3
Cat-2.	ДБР, $E_{eff} = 18000$ Дж ¹	Кофеин, 300 мг/л	$1,2 \cdot 10^{-4} / 2,0 \cdot 10^{-4}$	~ 2
Cat-3.	ВЧ-разряд, Ag, 300 Вт, 15 Па, 20 сксм, 15 мин.	МО, 50 мг/л	$4,0 \cdot 10^{-3} / 2,5 \cdot 10^{-3}$	0,6
Cat-3.	ВЧ-разряд, Ag, 300 Вт, 15 Па, 20 сксм, 15 мин.	Кофеин, 300 мг/л	$1,3 \cdot 10^{-3} / 1,2 \cdot 10^{-3}$	0,9
Cat-3.	ВЧ-разряд (Ag + аллиловый спирт), 300 Вт, 15 Па, 20 сксм: 1.5 сксм 15 мин, 100 нм	МО, 50 мг/л	$4,0 \cdot 10^{-3} / 1,1 \cdot 10^{-2}$	~ 3
Cat-3.	ВЧ-разряд (Ag + аллиловый спирт), 300 Вт, 15 Па, 20 сксм: 1.5 сксм 30 мин 200 нм	МО, 50 мг/л	$4,0 \cdot 10^{-3} / 1,1 \cdot 10^{-2}$	~ 3
Cat-3.	ВЧ-разряд (Ag + аллиловый спирт), 300 Вт, 15 Па, 20 сксм: 1.5 сксм 15 мин, 100 нм	Кофеин, 300 мг/л	$1,3 \cdot 10^{-3} / 8,3 \cdot 10^{-4}$	0,6
Cat-3.	ВЧ-разряд (Ag + аллиловый спирт), 300 Вт, 15 Па, 20 сксм: 1.5 сксм 30 мин 200 нм	Кофеин, 300 мг/л	$1,3 \cdot 10^{-3} / 8,3 \cdot 10^{-4}$	0,6
Cat-4.	ВЧ-разряд (Ag + аллиловый спирт), 300 Вт, 15 Па, 20 сксм: 1.5 сксм 15 мин, 100 нм	МО, 50 мг/л	Не определена ²	-
Cat-4.	ВЧ-разряд (Ag + аллиловый спирт), 300 Вт, 15 Па, 20 сксм: 1.5 сксм 30 мин 200 нм	МО, 50 мг/л	Не определена ²	-
Cat-4.	ВЧ-разряд (Ag + аллиловый спирт), 300 Вт, 15 Па, 20 сксм: 1.5 сксм 15 мин, 100 нм	Кофеин, 300 мг/л	Не определена ²	-
Cat-4.	ВЧ-разряд (Ag + аллиловый спирт), 300 Вт, 15 Па, 20 сксм: 1.5 сксм 30 мин 200 нм	Кофеин, 300 мг/л	Не определена ²	-
Cat-5.	ДБР, $E_{eff} = 18000$ Дж ¹	МО, 50 мг/л	$10^{-3} / 10^{-3}$	1
Cat-5.	ДБР, $E_{eff} = 18000$ Дж ¹	Амоксициллин, 300 мг/л.	Не определена ³	-

¹Обработка проводилась для оптимального значения E_{eff} для данного типа катализаторов;

²Катализатор нестойкий, краситель N3 переходит в модельный раствор;

³Константа не определена вследствие образования продуктов реакции с максимумом поглощения в спектральном диапазоне регистрации модельного вещества.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов по исследованию плазмоиндуцированного повышения активности фотокатализаторов позволяют определить оптимальный режим плазменной обработки,

способствующий повышению каталитической активности, тип катализатора и вещества, для которых данные катализаторы наиболее активны. Наиболее восприимчивыми к плазменной обработке оказались фотокатализаторы на основе ZnO и гибридные катализаторы, модифицированные плазмонными наночастицами ZnO/Ag, обработанные в ДБР, а также нано катализаторы на основе TiO₂, покрытые полимерной наноразмерной пленкой. В результате воздействия плазмы константы скоростей фотодеградации МО и кофеина увеличиваются в 2–8 раз.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция-2025», задание 2.2.02, НИР 1 «Разработка основ комбинированного воздействия плазмы, электромагнитных полей и бихроматического лазерного излучения на материалы и биологические объекты для использования в новых технологиях» и НИР 8 «Создание научных основ плазмоактивированного взаимодействия наночастиц с поверхностью функциональных материалов с целью разработки новых методов направленного синтеза и модификации наноструктурированных каталитических материалов». Авторы благодарят Щербович А.А. (МГЭИ им.А.Д.Сахарова БГУ) за синтез коллоидов наночастиц и помощь в проведении экспериментов и д-ра Ф.Брюзера (Лейбниц-Институт физики и технологии плазмы г. Грайфсвальда, Германия) за обработку в плазме фотокатализаторов на основе TiO₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. Analytical Detection of Pesticides, Pollutants, and Pharmaceutical Waste in the Environment / E. Materón [et al.] // Nanosensors for Environmental Applications. Environmental Chemistry for a Sustainable World : vol 43. / ed. K. Tuteja [et al.]. – Cham, 2020. – Ch. 3. – P. 87-127.
2. Photocatalytic Degradation of Caffeine as a Model Pharmaceutical Pollutant on Mg Doped ZnO- Al₂O₃ Heterostructure / F. Elhalil [et al.] // Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. – 2018. – Vol. 10. – P. 63–72.
3. A comparative study on photocatalytic activity of ZnO-based photocatalysts treated by dielectric barrier discharge plasma / N. A. Savastenko [et al.] // High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2020. – V. 24. – № 4. – P. 275-291.
4. Plasma-assisted synthesis of polymer-capped dye-sensitized TiO₂-based photocatalysts for methyl orange and caffeine photodegradation / N. A. Savastenko [et al.] // High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2021. – V. 25. – № 3. – P. 59-74.
5. Effect of DBD-plasma treatment on activity of ZnO-based photocatalysts impregnated with silver nanoparticles / N. A. Savastenko [et al.] // High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2022. – V. 26. – № 6. – P. 25-42.

ВЛИЯНИЕ АГРОХИМИЧЕСКОЙ МЕЛИОРАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННОГО ЧЕРНОЗЕМА НА ПОДВИЖНОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ THE EFFECT OF AGROCHEMICAL RECLAMATION OF CONTAMINATED CHERNOZEM ON THE MOBILITY OF HEAVY METALS

О. В. Черникова, Ю. А. Мажайский¹
O. V. Chernikova, Yu. A. Mazhayskiy

*ФКОУ ВО Академия права и управления
Федеральной службы исполнения наказаний, г. Рязань, Россия
chernikova_olga@inbox.ru*

Academy of Law Management of the Federal Penal Service of Russia, Ryazan, Russia

На оподзоленном черноземе, где моделировался повышенный уровень загрязнения тяжелыми металлами, наблюдалась определенная динамика в подвижности экотоксикантов в зависимости от внесенных агрохимических мелиорантов в почву. Применение систем удобрений сдерживало вынос Zn и Cu в грунтовые воды, но высокие дозы фосфатов (P120 – ежегодно) наоборот повышали миграцию Cd, Pb, Cu во внутрипочвенные воды. Органическая и органо-минеральная системы удобрений снижали вынос кадмия в инфильтрационные воды.

On the podzolized chernozem, where an increased level of heavy metal pollution was modelled, a certain dynamics in the mobility of ecotoxicants was observed, depending on the agrochemical ameliorants introduced into the soil. The use of fertilizer systems restrained the removal of Zn and Cu into groundwater, but high doses of phosphates (P120 – annually), on the contrary, increased the migration of Cd, Pb, Cu into subsurface waters. Organic and organo-mineral fertilizer systems reduced the removal of cadmium into infiltration waters.

Ключевые слова: чернозем, тяжелые металлы, система удобрений, агрохимическая мелиорация.

Keywords: chernozem, heavy metals, fertilizer system, agrochemical reclamation.

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2023-2-46-50>