

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ПОРОШКОВ ZnO, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ**

Е. А. Гавриленко, Д. А. Гончарова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.А. Светличный

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: gavrilenko2470@gmail.com

**STUDY OF PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF MODIFIED ZnO POWDERS OBTAINED BY
PULSED LASER ABLATION**

E. A. Gavrilenko, D. A. Goncharova

Scientific Supervisor: assistant professor, Ph.D., V. A. Svetlichnyi

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina str., 36, 634050

E-mail: gavrilenko2470@gmail.com

Abstract. Nano-sized ZnO powder was prepared via a pulsed laser ablation of metallic zinc target in air atmosphere and modified with AgNO₃ to form ZnO/Ag for improving the photocatalytic activity. All samples was dried and calcined at 60, 300 and 500 °C. The photocatalytic activity of obtained powders was evaluated by measuring the degradation of Rhodamine C dye in water under UV-visible light region. Nanopowders were characterized by XRD, SEM, TEM, and UV-vis spectroscopy. It was found that calcined ZnO demonstrate less photocatalytic activity than initial powder, and Ag-modified ZnO is more active than pure ZnO due to improved absorption of light in visible region.

Введение. Уникальные физико-химические свойства наночастиц (НЧ) оксида цинка все чаще находят приложение в материалах для разнообразных областей науки и промышленности. Привлекательной является технология гетерогенного фотокатализа (ФК) на НЧ для непосредственного сбора и преобразования солнечной энергии в целях широкого спектра природоохранных приложений, а именно дезинфекции, деколоризации и очистки воздуха и водных сред. Наряду с наиболее изученным в данной области диоксидом титана, ZnO является ближайшей ему альтернативой. Оксид цинка - прямозонный полупроводник группы A^{II}B^{VI}, у которого ширина запрещенной зоны (E_g) составляет 3.2–3.7 эВ в зависимости от размера частиц, что относит его к прозрачным в видимой области материалам, поэтому для эффективного протекания фотокаталитических реакций при воздействии света видимого диапазона требуется модифицирование ZnO. Введение благородных металлов влияет на скорость межфазного переноса электрона и рекомбинации носителей заряда благодаря формированию новых электронных ловушек, а также способствует сенсibilизации ZnO к видимой области спектра.

Цель работы состояла в исследовании структуры, морфологии, оптических свойств, а также возможности применения ZnO, полученного импульсной лазерной абляцией (ИЛА), в фотокатализе, а также системы ZnO/Ag, модифицированной серебром.

Экспериментальная часть. Для получения исходного порошка ZnO использовалось излучение импульсного наносекундного Nd:YAG-лазера (1064 нм, до 200 мДж, 7 нс, 20 Гц). ИЛА мишени

металлического Zn проводилась в воздушной атмосфере. Образец ZnO/Ag (10 мол.% Ag) получали пропиткой ZnO раствором AgNO_3 с последующей сушкой при 60 °C. Полученные исходные образцы ZnO и ZnO/Ag также подвергали термическому воздействию при 300 и 500 °C в муфельной печи (скорость нагрева 10 °C/мин) в течение 4 ч. Определение фазового состава порошков проводили на рентгеновском дифрактометре XRD 1800, Shimadzu в диапазоне $2\theta = 10\text{--}70^\circ$. Морфология поверхности порошков и форма частиц исследована методом сканирующей (СЭМ, VEGA3 SBH TESCAN) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, CM 12, Philips). Оптические свойства образцов исследовали с использованием спектрофотометра Cary 100 Varian с приставкой диффузного отражения в диапазоне от 200 до 800 нм с шагом 1 нм. ФК активность порошков оценивалась на примере реакции деградации водного раствора органического красителя Родамина С (РодС, $1,75 \times 10^{-5}$ М) при облучении широкополостной лампой накаливания Philips Master CDM-TD 70W/942 ($\lambda = 320\text{--}800$ нм) с использованием оптических стекол БС 12 (УФ-видимый) и ЖС 11 (видимый $\lambda > 410$ нм). Убыль концентрации РодС регистрировалась спектрофотометрически.

Результаты. Согласно данным РФА (рис. 1 (а)) исходный порошок в результате абляции Zn мишени в воздухе представляет собой представляет собой на ~78% фазу ZnO гексагональной модификации типа вюртцит (PDF Card № 04-007-9805) с примесью фазы моноклинного основного гидрата нитрата цинка состава $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (PDF Card № 00-024-1460) и металлического цинка (~1,3%) с гексагональной кристаллической решеткой (PDF Card № 01-071-4620). В результате отжига порошка при 500 °C посторонние фазы окончательно исчезают, в результате чего формируется чистый ZnO. Стоит отметить, что исходный порошок ZnO/Ag на начальном этапе уже содержит небольшое количество Ag вследствие фотовосстановления AgNO_3 ($t_{\text{пл}} = 209,7$ °C; $t_{\text{разл}} > 300$ °C [1]) и не содержит металлической составляющей в результате окисления Zn до ZnO под влиянием ионов Ag ($E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,799$ В; $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763$ В [1]).

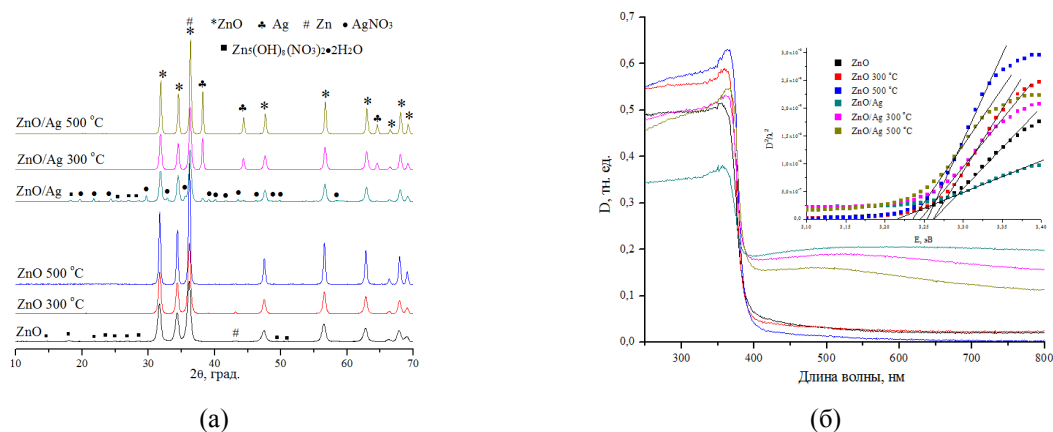


Рис. 1. Дифрактограммы полученных образцов (а); спектры поглощения порошков (на вставке - расчет E_g методом Таука) (б)

Оценка среднего размера кристаллитов ZnO в образцах, выполненная с помощью программы анализа дифракционных данных PowderCell 2.4, показала, что добавка серебра не оказывает существенного влияния на данный параметр: у ZnO - 45 нм (исходный), 42 нм (300 °C), и 61 нм (500 °C); у ZnO/Ag - 35 нм (исходный), 38 нм (300 °C), и 72 нм (500 °C).

Согласно данным СЭМ исходный образец ZnO представляет собой рыхлый порошок с развитой морфологией поверхности, которая представлена структурными единицами в виде сферических и овальных частиц, неправильных многогранников и чешуек. При 500 °С происходит заметное укрупнение частиц и спекание их друг с другом, причем форма их преимущественно сферическая, либо искаженно-сферическая с включениями крупных частиц, а также искаженных многогранников (в т.ч. гексагонов). Данные ПЭМ подтверждают факт наличия частиц различной формы (сферы, кубы, гексагоны, параллелепипеды). На основании полученных из микрофотографий гистограмм распределения частиц по размеру средний диаметр их составляет 16-28 нм, 20-32 нм и 32-60 нм у исходного, прокаленного при 300°С и 500 °С соответственно. Добавка Ag идентифицируется наличием контрастных частиц в режиме отраженных электронов на СЭМ-микрофотографиях, а также частицами с характерным градиентом электронной плотности правильной сферической формы размером не более 30 нм на снимках ПЭМ, причем как изолированных, так и контактирующих с поверхностью частиц ZnO. Спектры поглощения (рис. 1 (б)) порошков ZnO характеризуются единичным плечом экситонного поглощения в области короче с 400 нм, характерным для ZnO модификации вюртцит. Видно, что при увеличении температуры прокаливания растет оптическая плотность в ультрафиолетовой области, а в видимой, наоборот, уменьшается, что говорит о росте содержания кристаллической фазы оксида цинка в образце и окислении остатков металлического цинка. Значения E_g (рис. 1 (б) на вставке) незначительно изменяются в ряду: 3.26 эВ, 3.26 эВ и 3.25 эВ для исходного ZnO, прокаленного при 300°С и 500 °С соответственно. Небольшое уменьшение E_g , коррелирует с увеличением размеров кристаллитов, в результате чего происходит смещение края поглощения в красную область. Введение в образцы Ag отражается на спектрах поглощения наличием дополнительной широкой области поглощения и рассеяния в видимой области. При этом ширина запрещенной зоны оксида цинка практически не меняется, а небольшие изменения при ее оценке (0,01-0,03 эВ) можно отнести к неоднозначности определения нулевого уровня.

Результаты ФК исследований показали (таблица 1), что лучшей активностью обладает система ZnO/Ag. Модифицирование серебром увеличивает ФК активность, а отжиг – уменьшает.

Таблица 1

Результаты ФК испытаний разложения РодС после 3 ч облучения, %

Образец Диапазон	ZnO	ZnO 300 °С	ZnO 500 °С	ZnO/Ag	ZnO/Ag 300 °С	ZnO/Ag 500 °С	ZnO (промышл.)	без НЧ
УФ-видимый	20,19	16,77	9,17	44,47	15,13	20,77	11,68	6,11
Видимый	21,34	14,59	7,55	32,06	12,32	13,77	12,77	-

Выводы. В результате работы были исследованы физико-химические и ФК свойства порошков. Показано, что добавка Ag улучшает ФК свойства ZnO, однако при термической обработке активность систем ZnO/Ag значительно падает, что, вероятно, вызвано уменьшением дефектности и удельной поверхности ZnO по сравнению с исходным ZnO, полученным высокоэнергетичным методом ИЛА.

Работа выполнена при поддержке стипендиальной программы Президента РФ молодым ученым и аспирантам (конкурс СП-2018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краткий химический справочник / Под ред. А.А. Потехина и А.И. Ефимова. – Л.: «Химия», 1991. – 432 с.