

ГЕТЕРОГЕННИЙ ФОТОКАТАЛІЗ ПОРИСТОЇ ПЛАСТИНИ ZnO З МІКРО- ТА НАНОЕЛЕМЕНТАМИ НА ЇЇ ПОВЕРХНІ

Л. Грицак^{1,а}, Б. Турко¹, В. Васільєв¹, Р. Серкіз¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна

Анотація

Пористу пластину з ZnO з мікро- та наноелементами структури поверхні отримано спіканням металевого порошку цинку, охарактеризовано та випробувано на фотодеградацію модельного органічного барвника (метилоранжу) у воді. Після 30 хв освітлення ефективність фотодеградації метилоранжу складала приблизно 100 % за використання пластини ZnO із габаритними розмірами $35 \text{ мм} \times 7 \text{ мм} \times 1 \text{ мм}$. Константа швидкості реакції, розрахована з використанням наближення першого порядку, дорівнювала $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$. Необхідно відзначити, що зразок зберігає свою цілісність після багаторазових експериментів, що важливо для практичного застосування. Отримані результати наочно демонструють потенціал способу спікання металевого цинкового порошку для отримання ефективних каталізаторів.

Ключові слова: оксид цинку, гетерогенний фотокаталіз, фотодеградація, метилоранж, абсорбційна спектроскопія

Вступ

Перспективним методом очищення води від органічних барвників є фотокаталіз з використанням напівпровідникових матеріалів. Ця технологія, на відміну від класичних, не вимагає витрат енергії, оскільки процес розкладання хімічних сполук відбувається за рахунок опромінення фотокаталізатора світлом видимого або ультрафіолетового діапазону. В останні роки серед напівпровідникових матеріалів у гетерогенному фотокаталізі все більше уваги приділяється ZnO . Відомі фотокаталізатори з оксиду цинку у вигляді монокристалу [1], масивів мікро- або наностержнів на підкладках [2, 3], нанопорошків [4], ієрархічних мікросфер, вкритих наночастинками [5]. У цій роботі наведено дані щодо виготовлення, характеристики та фотокаталітичних властивостей пористої пластини оксиду цинку з мікро- та наноелементами поверхневої структури, отриманої спіканням металевого цинкового порошку.

1. Експеримент

Вихідним матеріалом для спікання був порошок цинку марки ХЧ. Прямокутну керамічну ванну розмірами $10 \text{ мм} \times 10 \text{ мм} \times 70 \text{ мм}$ наповнювали цим порошком і поміщали в горизонтальну піч. Порошок нагрівали до температури приблизно 673 К. Через 1 год піч вимикали. Після самовільного охолодження до кімнатної температури пластину, утворену зі спеченого порошку цинку, видаляли з керамічної ванни. Потім пластину повторно поміщали в горизонтальну піч і нагрівали до температури 723 К з метою доокислення. Через 1 годину нагрівання піч вимикали.

Морфологію зразка досліджували растровим електронним мікроскопом-мікроаналізатором РЕММА-

102-02 (BAT SELMI, м. Суми, Україна). Для перевірки фотокаталітичних властивостей зразка ZnO використано органічний барвник метилоранж (МО) – $(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S})$. Отриманий зразок розмірами $35 \text{ мм} \times 7 \text{ мм} \times 1 \text{ мм}$ поміщали в стандартну кварцову кювету об'ємом 3,5 мл з водним розчином метилоранжу (10 мг/л). Кювету з розчином МО із зразком розміщували на відстані 10 см від джерела світла. Кінетику фотодеградації барвника вивчали за зміною його концентрації шляхом вимірювання оптичної густини при максимумі поглинання барвника (465 нм) портативним волоконно-оптичним спектрометром AvaSpec-ULS2048L – USB2 – UA – RS (Avantes BV, Апелдорн, Нідерланди).

2. Результати та обговорення

Аналіз морфології поверхні фотокаталізатора на основі ZnO , отриманого спіканням порошку цинку, показав наявність пористості та мікро- і наноеlementів структури. На рис.1(а) чітко видно мікрогранули діаметром приблизно 10 мкм і агрегати мікрогранул діаметром до 30 мкм. Поверхні сферичних мікрогранул покриті мікроголками довжиною приблизно 10 мкм, з діаметром основи та верхньої частини приблизно 1 мкм і 100 нм, відповідно (рис.1(б)).

Взаємодія світла з речовиною під час фотокаталітичних процесів є дуже важливою і регулюється властивостями опромінюваного світла та напівпровідникового матеріалу [6]. Після досягнення критичної товщини (приблизно 89 нм для ZnO) фотокаталітичні властивості матеріалу переважно досягають плато [6]. Тому кількість генерованих електронно-діркових пар і, відповідно, каталітична активність фотокаталізатора залежать від площі поверхні ZnO , освітленого джерелом світла [7]. Варто відзначити,

^аliliiatoporovska@gmail.com

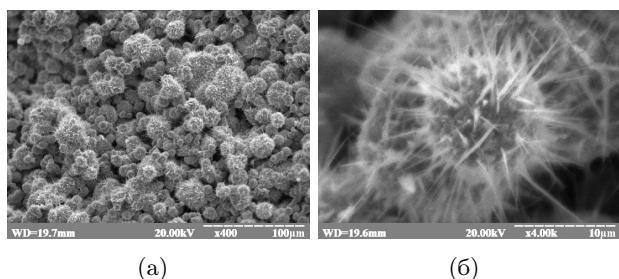


Рис. 1. Мікрофотографії поверхні фотокаталізатора – пористої пластини ZnO з мікро- та наноелементами структури при різних масштабних відрізках (а–100 мкм, б–10 мкм)

що наш експериментальний зразок володів добре розвиненою поверхнею.

Під час фотокаталізу максимум поглинання барвника (при 465 нм) поступово зменшувався. Постійне зниження поглинання свідчить про зниження концентрації МО, що візуально підтверджується зміною кольору реакційного розчину. Вже після 30 хв опромінення фотокаталізатора ефективність розпаду барвника (E_{ef}) досягла 100% (рис.2).

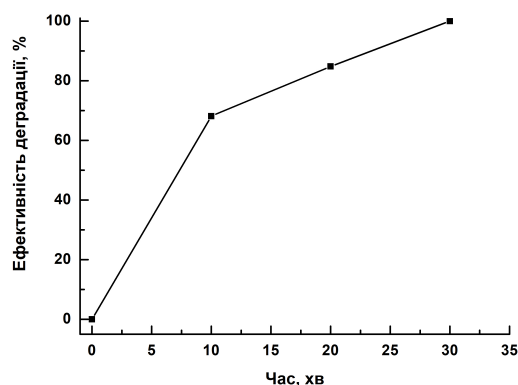


Рис. 2. Залежність ефективності деградації МО від часу опромінення за використання фотокаталізатора на основі пористої пластини ZnO

Для кількісної оцінки фотокаталітичної активності зразка використовується константа швидкості реакції k , яку було визначено з нахилу залежності концентрації барвника C_t від часу. Якщо реакція фотодеградації підпорядковується кінетиці першого порядку, то розв'язок кінетичного рівняння можна представити так [2]:

$$C(t) = C_0 \cdot \exp(-kt)$$

Таким чином, побудувавши графік залежності $\ln[C(t)/C_0]$ від часу t (рис.3), можна знайти значення константи швидкості реакції. Значення k для пористої пластини ZnO з мікро- та наноелементами структури поверхні становило $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.

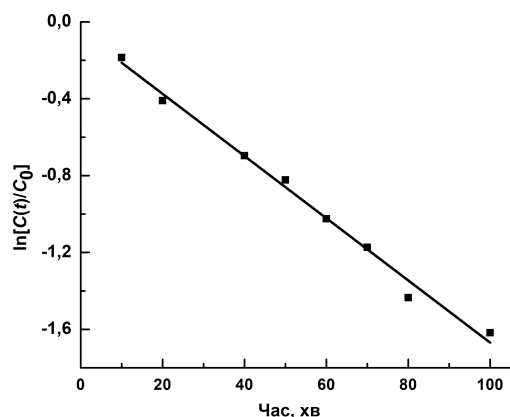


Рис. 3. Лінійна апроксимація кінетичної кривої фотокаталітичної деградації МО при використанні пористої пластини ZnO

Оскільки реагенти знаходяться в різних фазах, швидкість реакції буде залежати від площі контактної поверхні фаз. Речовини, що реагують в адсорбованому стані, необхідно спочатку перенести на поверхню, а потім продукти реакції десорбувати з поверхні. Створений нами зразок мав високі фотокаталітичні властивості. Для порівняння, як повідомляється в роботі [1], після 180 хв освітлення значення E_{ef} та k для монокристала ZnO становили 48 % та $4,3 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, відповідно. Для порівняння, для зразка у формі нанопорошку ZnO, наведеного в роботі [4], значення E_{ef} і k були 75 % і $8,1 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$ за 80 хв, відповідно. Дещо вищі, ніж у нашому випадку, отримано значення ефективності розпаду барвника метиленового синього (100 % після 25 хв освітлення) та константи швидкості реакції ($3,6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$) для порошкового фотокаталізатора на основі оксиду цинку у вигляді ієрархічних міросфер діаметром 8 – 10 мкм, покритих наночастинками розміром більше 20 нм [5]. Однак для відділення порошкоподібного фотокаталізатора від розчину необхідно використовувати фільтр.

Висновки

Спіканням порошку цинку отримано пористу пластину з оксиду цинку з мікро- та наноелементами структурою поверхні. Визначено каталітичні властивості матеріалу при фотокаталітичній деградації барвника МО. Отриманий фотокаталізатор мав високу каталітичну активність і легко відділявся від розчину, що важливо для комерційного використання [8]. Необхідно відзначити, що зразок зберігає свою цілісність після багаторазових експериментів, що важливо для практичного застосування.

Перелік використаних джерел

1. Photocatalytic degradation of methyl orange over single crystalline ZnO: orientation dependence of photoactivity and photostability of ZnO / Kislov Nikolai, Lahiri Jayeeta, Verma Himanshu, Goswami D Yogi,

- Stefanakos Elias, and Batzill Matthias // *Langmuir*. — 2009. — Vol. 25, no. 5. — P. 3310–3315.
2. ZnO microrods as an effective material for photoelectrocatalytic water purification / Toporovska L, Turko B, Kapustianyk V, Rudko M, and Serkiz R // *Journal of Physical Studies*. — 2020. — Vol. 24, no. 3. — P. 1–5.
3. Photocatalytic properties of zinc oxide nanorods grown by different methods / Toporovska LR, Hryzak AM, Turko BI, Rudyk VP, Tsybul'skyi VS, and Serkiz R Ya // *Optical and Quantum Electronics*. — 2017. — Vol. 49, no. 12. — P. 1–10.
4. Gowda M, Kumar S. Degradation of methyl orange using photo catalyst (ZnO) and doped Cu-ZnO nano particles by advanced oxidation process // *International Journal of Current Research*. — 2014. — Vol. 6. — P. 8089–8094.
5. Ai Xiaoqian, Yan Shun, Ma Ligang. Morphologically Controllable Hierarchical ZnO Microspheres Catalyst and Its Photocatalytic Activity // *Nanomaterials*. — 2022. — Vol. 12, no. 7. — P. 1124.
6. Nanoscale 2D semi-conductors—Impact of structural properties on light propagation depth and photocatalytic performance / Kumari Priyanka, Bahadur Nupur, O'Dell Luke A, Kong Lingxue, Sadek Abu, Merenda Andrea, and Dumée Ludovic F // *Separation and Purification Technology*. — 2021. — Vol. 258. — P. 118011.
7. Photocatalytic properties of zinc oxide-porous silicon nanocomposite photocatalyst / Toporovska L, Turko B, Serkiz R, Kapustianyk V, Parandiy P, and Rudko M // *Journal Of Physical Studies*. — 2018. — Vol. 22, no. 1. — P. 1601–1601.
8. K. Awasthi. Nanostructured zinc oxide: synthesis, properties and applications (metal oxides). — 1 изд. — Elsevier, 2021. — С. 780 p.