

УДК 533.9;537.525.99;544.478.1

*Н. А. САВАСТЕНКО¹, И. И. ФИЛАТОВА², В. А. ЛЮШКЕВИЧ², Н. И. ЧУБРИК²,
М. Т. ГАБДУЛЛИН³, Т. С. РАМАЗАНОВ³, Х. А. АБДУЛЛИН³, Ж. К. КАЛКОЗОВА³*

ОПТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ZnO

¹*МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ, Минск, Беларусь, e-mail: nataliesavastenko@iseu.by*

²*Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: i.filatova@dragon.bas-net.by*

³*Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа,
Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан, e-mail:*

Исследованы оптические, структурные и каталитические свойства допированных атомами алюминия (Al) фотокатализаторов на основе оксида цинка (ZnO), которые получены методом гидротермального синтеза. Проведено сравнение каталитической активности синтезированных фотокатализаторов до и после обработки в плазме диэлектрического барьерного разряда с активностью промышленно полученного порошка ZnO. Показано, что эффективность реакции фотодegradации метилового оранжевого (МО), выраженная в терминах константы реакции МО, для синтезированных фотокатализаторов выше в 3,6 раза, чем для промышленного образца, и увеличивается приблизительно на 60 % после обработки фотокатализаторов в плазме.

Ключевые слова: плазменная обработка, ZnO, фотокатализ, фотометрия, гидротермальный синтез, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), фотолюминесценция.

*N. A. SAVASTENKO¹, I. I. FILATOVA², V. A. LYUSHKEVICH², N. I. CHUBRIK², M. T. GABDULLIN³,
T. S. RAMASANOV³, Kh. A. ABDULLIN³, Zh. K. KALKOSOVA³*

OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF ZnO-BASED PHOTOCATALYSTS

¹*ISEU BSU, Minsk, Belarus, e-mail: nataliesavastenko@iseu.by*

²*B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: i.filatova@dragon.bas-net.by*

³*National Nanotechnology Laboratory of Open Type, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan*

Optical, structural and catalytic properties of Al-doped ZnO-based photocatalysts were investigated. The hydrothermal synthesis was used to synthesize the catalysts. Dielectric barrier discharge plasma was applied to treat the synthesized samples. The performance of plasma-treated and untreated catalysts was compared with that of commercially available catalysts. The photocatalytic activity, expressed in terms of the rate of photodegradation of methyl orange, was 3.6 times higher for synthesized samples than that for commercial catalyst. The photocatalytic activity was up to 60 % higher for the plasma-treated samples than for the untreated ones.

Keywords: plasma treatment, ZnO, photocatalysis, UV-visible spectrophotometry, hydrothermal synthesis, scanning electron microscopy (SEM), photoluminescence (PL).

Введение. Использование полупроводниковых материалов на основе оксида цинка (ZnO) для фотокаталитической деструкции (фотодegradации) органических соединений в водной среде рассматривается как один из наиболее перспективных технологических подходов к решению проблемы очистки сточных вод [1–5]. Привлекательность фотокатализа как метода очистки обусловлена возможностью разложения вредных органических примесей до элементарных неорганических элементов. В связи с тем, что эффективность существующих катализаторов недостаточно высока для широкого применения фотокаталитических технологий в промышленных масштабах, создание новых фотокаталитических систем и модификация уже существующих катализаторов является актуальной задачей.

Процесс фотокаталитического разложения органических примесей в водных растворах на поверхности катализатора происходит под действием поглощенного излучения в видимой и ультрафиолетовой областях, энергия которого выше ширины запрещенной зоны полупроводникового катализатора. Под воздействием поглощенных фотонов в зоне проводимости образуется электрон, оставляющий в валентной зоне дырку. Фотоиндуцированная пара электрон-дырка участвует в ряде окислительно-восстановительных реакций на поверхности катализатора, сопровождающихся появлением высокоактивных гидроксильных и других радикалов, которые, в свою очередь, приводят к окислительной деградации органических веществ [6].

Очевидно, что для повышения эффективности фотокатализатора необходимо увеличить время жизни фотоиндуцированной пары электрон-дырка, в частности, за счет появления рекомбинационных ловушек, в качестве которых могут выступать различные примеси или дефекты кристаллической структуры, создающие в запрещенной зоне энергетические уровни [1], рекомбинация через которые оказывается более вероятной, чем межзонная рекомбинация. Кроме того, за счет выбора примесных атомов можно управлять временем жизни носителей заряда.

Таким образом, исследования, направленные на повышение активности катализаторов, проводятся в двух направлениях: разработка новых эффективных и дешевых методов синтеза фотоактивных материалов (в том числе допированных различными примесями) и модификация поверхности синтезированных катализаторов.

В настоящее время интенсивно развивается гидротермальный метод синтеза, позволяющий при варьировании температуры технологического процесса и состава исходных растворов целенаправленно изменять свойства и морфологию получаемого материала [7]. В предыдущей работе авторов настоящей статьи [8] фотокаталитическая активность коммерчески доступного порошка ZnO («ЭКОС-1», Россия) была повышена путем его обработки в плазме высокочастотного разряда пониженного давления и диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления, причем эффективность обработки с использованием последнего была выше. В данной работе исследованы оптические, структурные и каталитические свойства допированных атомами Al фотокатализаторов на основе ZnO, синтезированных гидротермальным методом (далее – ZnO_{гидр}). Для повышения активности синтезированных материалов осуществляли их обработку в плазме диэлектрического барьерного разряда. Проведено сравнение активности фотокатализаторов ZnO_{гидр} и промышленно полученного порошка ZnO.

Экспериментальная установка, материалы и методы исследований. Для синтеза фотокатализаторов использовали исходные компоненты квалификации ЧДА: нитрат цинка (Zn(NO₃)₂), уротропин (C₆H₁₂N₄) и хлорид алюминия (AlCl₃). Гидротермальный синтез образцов проводился при температуре 90 °С с использованием смеси растворов уротропина и нитрата цинка при равных концентрациях реагентов (0,3 М), а также хлорида алюминия при концентрации 2 ат.% (образец ZnO_{гидр}-1) и 4 ат.% (образец ZnO_{гидр}-2). Длительность синтеза составляла 2 ч.

Обработку синтезированных образцов проводили в плазме диэлектрического барьерного разряда. Обобщенная схема установки представлена на рис. 1, а. Разряд возбуждался между изолированным электродом и заземленной металлической поверхностью. Питающее напряжение от импульсного генератора подавалось на внутренний металлический сердечник изолированного цилиндрического электрода. Задающий генератор источника питания барьерного разряда работал на частоте 1 кГц. Сформированные высоковольтные импульсы имели следующую внутреннюю структуру: высокочастотное заполнение в виде затухающих колебаний с частотой 24 кГц, обусловленных резонансными свойствами выходного высоковольтного трансформатора. Осциллограмма временной структуры электрического поля единичного импульса в разрядном промежутке представлена на рис. 1, б. Обрабатываемые образцы размещались на заземленном электроде. Рабочие режимы (амплитуда напряжения – 30 кВ, выходная мощность – 45 Вт, длительность обработки – 25 мин) соответствовали условиям обработки коммерческих катализаторов ZnO [8]. Исследование микроструктуры синтезированных образцов осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе SUPRA-55WDS («Carl Zeiss AG», Германия) при ускоряющем напряжении 15 кВ.

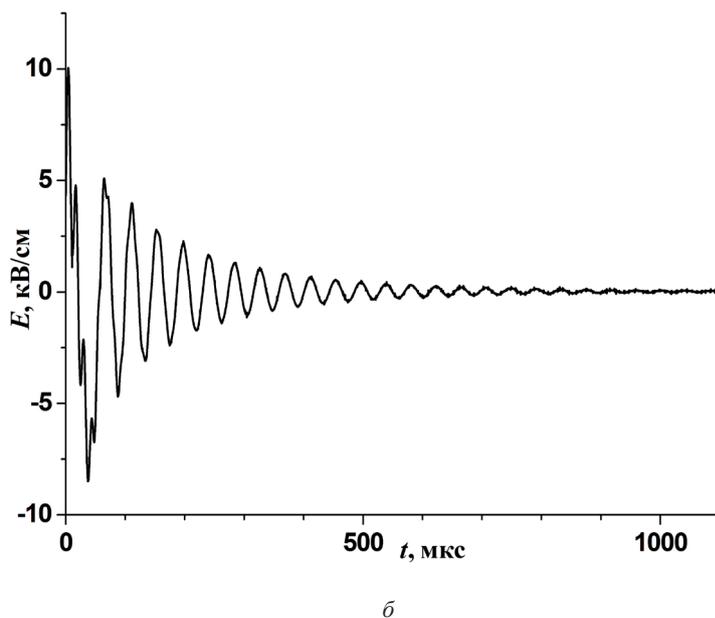
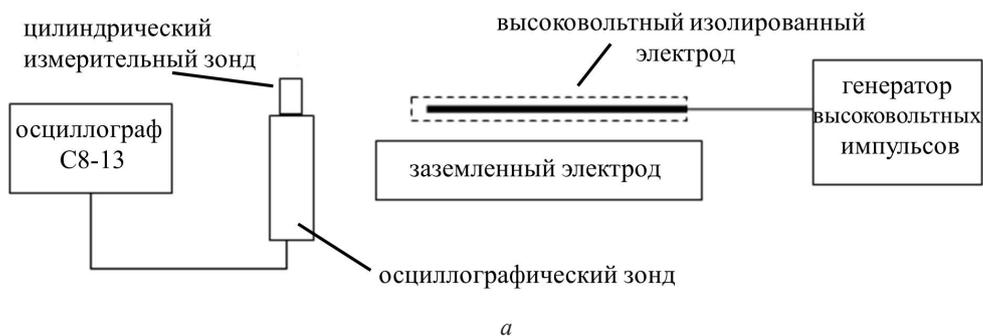


Рис. 1. Схема экспериментальной установки на основе барьерного разряда (а) и временная структура электрического поля в межэлектродном промежутке разряда (б)

Фотокаталитическую активность исследовали в модельной реакции разложения красителя метилового оранжевого ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) (МО) под действием ультрафиолетового излучения в водных суспензиях синтезированных образцов. Для приготовления суспензии навеску катализатора массой 0,1 г смешивали с 50 мл водного раствора метилового оранжевого концентрацией 50 мг/л, приготовленного на основе дистиллированной воды. Выбранная концентрация красителя для модельной реакции находится в диапазоне концентраций красителей, содержащихся в сточных водах текстильной промышленности [1–3]. Установлено также, что значение концентрации МО попадает в линейный диапазон калибровочного графика зависимости оптической плотности от концентрации красителя. Суспензии катализаторов в водных растворах красителей подвергали воздействию УФ-излучения, в качестве источника которого использовали ртутно-кварцевую лампу ДРТ-240 (мощность 240 Вт). Исследуемые образцы помещали в чашки Петри на расстоянии 10 см от источника облучения. Уровень освещенности в зоне воздействия, оцененный с помощью люксметра ТКА-ЛЮКС, в видимой области и ближнем УФ-диапазоне составлял 150 клк. Облучение образцов проводили в течение 2 ч до полного их обесцвечивания. В процессе облучения контролировали изменение концентрации МО в растворе с помощью спектрофотометра SOLAR PB 2201 («SOLAR», Беларусь). Отбор контрольных проб объемом 1 мл осуществляли перед облучением, спустя 10 мин после его начала и затем каждые 20 мин вплоть до полного обесцвечивания раствора. Перед каждым отбором проб раствор перемешивали.

Относительную концентрацию красителя C_r определяли по данным измерений оптической плотности в максимуме поглощения красителя на длине волны 465 нм:

$$C_r = \frac{C(t)}{C_0} \cdot 100 \% = \frac{A_t^{465}}{A_0^{465}} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где C_0 – начальная концентрация красителя, $C(t)$ – концентрация красителя после облучения его УФ-излучением в момент времени t , A_0^{465} и A_t^{465} – оптическая плотность раствора красителя на длине волны 465 нм до начала облучения и в момент времени t после начала облучения образца соответственно.

Константы скоростей реакции фотодеградации (половинного и первого порядка), используемые в качестве количественной характеристики фотокаталитической активности образцов, рассчитывали из анализа зависимостей концентрации красителя от времени облучения суспензии УФ-излучением.

Дополнительно контролировали изменение оптической плотности красителя $\eta(t)$ на длине волны 192 нм:

$$\eta = \frac{A_t^{192}}{A_0^{192}} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где A_0^{192} и A_t^{192} – величины оптической плотности раствора красителя на длине волны 192 нм до начала облучения и спустя время t после начала облучения красителя.

Измерения фотolumинесцентных (ФЛ) свойств синтезированных образцов до и после обработки в плазме выполняли с помощью модернизированного измерительного комплекса СДЛ-2 («ЛЮМО», СССР), состоящего из светосильного монохроматора возбуждения МДР-12 и монохроматора регистрации МДР-23. В качестве источника возбуждения использовали ксеноновую лампу ДКсШ-120. Измерения проводили при комнатной температуре. Осуществляли сканирование по спектру испускания (при фиксированной длине волны возбуждения) и по спектру возбуждения (варьировали длину волны возбуждения и регистрировали изменение интенсивности испускания света на фиксированной длине волны). Длина волны возбуждающего излучения составляла 330 нм, излучение испускания регистрировали в диапазоне 350–750 нм.

Таким образом, был выполнен сравнительный анализ каталитической активности синтезированных образцов ($\text{ZnO}_{\text{гидр}}-1$, $\text{ZnO}_{\text{гидр}}-2$ – до обработки и $\text{ZnO}_{\text{гидр}}-1pl$ и $\text{ZnO}_{\text{гидр}}-2pl$ – после воздействия плазмы) и полученных промышленным способом катализаторов ZnO квалификации Ч («ЭККОС-1», Россия).

Результаты и их обсуждение. Одним из факторов, определяющих активность гетерогенных катализаторов, является состояние их поверхности. На рис. 2 приведены типичные СЭМ-изображения поверхности синтезированных образцов $\text{ZnO}_{\text{гидр}}-1$ и $\text{ZnO}_{\text{гидр}}-2$, а также образца сравнения ZnO . Образец $\text{ZnO}_{\text{гидр}}-1$ содержал частицы неправильной геометрической формы с линейными размерами, изменяющимися в диапазоне от 30 нм до 4,5 мкм (рис. 2, а). Частицы в образце $\text{ZnO}_{\text{гидр}}-2$ имели форму гексагональных стержней, растущих из одного центра. Наблюдались также отдельные удлиненные кристаллы с гексагональным сечением, длина которых варьировалась в диапазоне от 2,5 до 5,5 мкм, характерный диаметр составлял 1–2,5 мкм (рис. 2, б). Линейные размеры массивов изменялись от 2 до 8 мкм. Микроструктура образца сравнения ZnO близка к микроструктуре $\text{ZnO}_{\text{гидр}}-1$ (рис. 2, в), однако характерные размеры частиц образца ZnO (100 нм – 1 мкм) были меньше размеров частиц, встречающихся в образце $\text{ZnO}_{\text{гидр}}-1$.

В результате предварительных экспериментов, позволяющих выявить возможность разложения красителя в растворе при УФ-облучении в отсутствие катализатора (фотолиз), было показано, что метиловый оранжевый в отсутствие катализатора в растворе не разлагается. Также не было обнаружено значимого изменения концентрации красителя в результате его адсорбции на поверхности образцов. В обоих случаях изменение концентрации красителя не превышало 2,5 %.

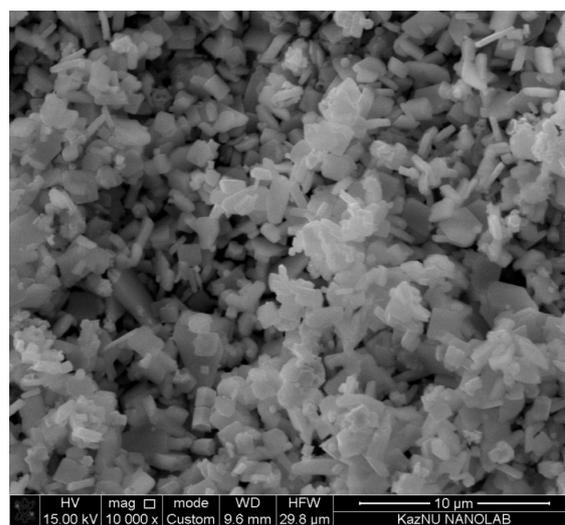
Контроль изменений концентрации красителя осуществлялся в максимуме полосы поглощения красителя (465 нм).

При воздействии излучения в УФ-диапазоне на водные растворы МО в присутствии исследуемых фотокатализаторов наблюдалось обесцвечивание раствора (деколорация) вследствие деструкции красителя. В спектре исходного раствора метилового оранжевого регистрировали 3 полосы поглощения с максимумами на длинах волн 192, 270 и 465 нм. Полоса поглощения на длине волны 192 нм является характерной для бензильных групп [9]. Слабоинтенсивная полоса вблизи 270 нм имеет асимметричную форму, обусловленную наложением двух переходов ${}^1B_u \leftarrow {}^1G_g$ ($\pi^* \leftarrow n$) [10]. Поглощение на длине волны 465 нм соответствует переходу ${}^1W \leftarrow {}^1A_g$ ($\pi^* \leftarrow n$) [10]. Изменение поглощения красителя в этом диапазоне отражает динамику его фотодegradации. В процессе фотодegradации новые полосы поглощения в спектре метилового оранжевого не появлялись.

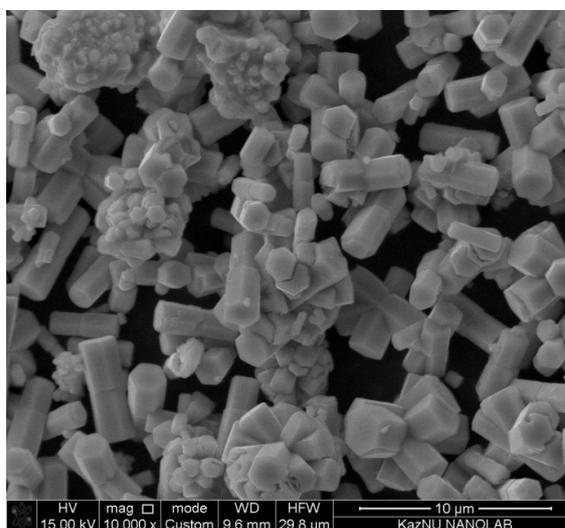
На рис. 3, а представлено изменение относительной концентрации метилового оранжевого (C_r), определенной по оптической плотности в максимуме поглощения красителя на длине волны 465 нм. Установлено, что в течение первых 10 мин облучения концентрация красителя в присутствии синтезированных образцов $ZnO_{гидр-1}$ и $ZnO_{гидр-2}$ значительно снижается (приблизительно на 40 %), в то время как на образце сравнения (ZnO) фотодegradация красителя не наблюдается (концентрация МО изменяется в пределах 3 %).

Установлено, что обработка фотокатализаторов в плазме поверхностного барьерного разряда приводит к повышению их активности. В течение первых 10 мин облучения суспензий обработанных в плазме катализаторов ($ZnO_{гидр-1pl}$ и $ZnO_{гидр-2pl}$) разлагалось более 70 % красителя, содержащегося в исходном растворе. Практически полное разложение метилового оранжевого (95 % и более) наблюдалось через 60 мин в присутствии обработанных в плазме катализаторов и через 90 мин при использовании необработанных образцов. Облучение раствора МО в присутствии катализатора сравнения ZnO в течение 120 минут приводило к деструкции 80 % содержащегося в растворе красителя.

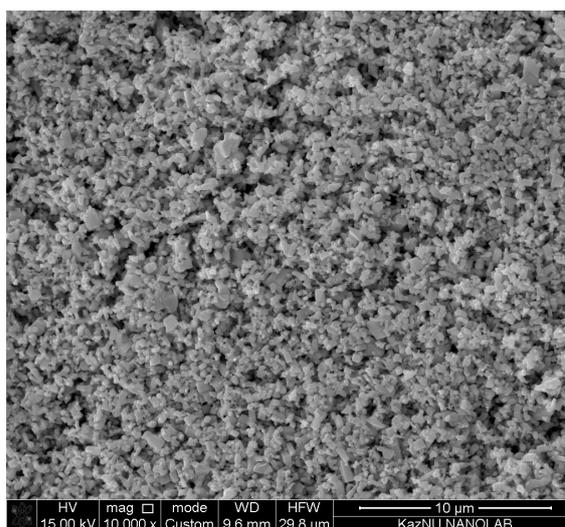
В ряду исследуемых фотокатализаторов активность убывала в следующей последовательности: $ZnO_{гидр-1pl} > ZnO_{гидр-2pl} > ZnO_{гидр-1} > ZnO_{гидр-2} > ZnO$.



а



б



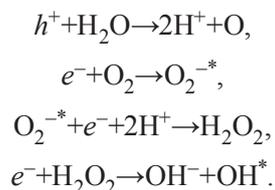
в

Рис. 2. Микрофотографии СЭМ поверхности образцов $ZnO_{гидр-1}$ (а), $ZnO_{гидр-2}$ (б) и ZnO (в)

Таким образом, различие условий гидротермального синтеза катализаторов, приводящее к существенному изменению их морфологии, слабо влияло на фотокаталитические свойства образцов. При этом все синтезированные порошки $ZnO_{\text{гидр}}$ превосходили по каталитическим свойствам коммерческие образцы ZnO .

Временная зависимость изменения относительной оптической плотности красителя $\eta(t)$ на длине волны 192 нм в ходе реакции фотодеградациии представлена на рис. 3, б. Реакция фотодеградациии с участием необработанных катализаторов $ZnO_{\text{гидр}}-1$ и $ZnO_{\text{гидр}}-2$ и катализатора сравнения ZnO сопровождалась сравнительно небольшим увеличением (на 20–50 %) оптической плотности красителя, измеренной на указанной длине волны. Ни для одного из синтезированных образцов, прошедших плазменную обработку, не наблюдалось снижения $\eta(t)$ МО в процессе облучения. Напротив, относительная оптическая плотность $\eta(t)$ красителя на длине волны 192 нм в присутствии обработанных в плазме образцов $ZnO_{\text{гидр}}-1pl$ и $ZnO_{\text{гидр}}-2pl$ увеличивалась в 3–4 раза. Так как полоса поглощения на длине волны 192 нм является характерной для бензильных групп, изменение ее интенсивности может отражать динамику образования промежуточных продуктов реакции фотодеградациии [9].

Реакция разложения органических красителей под действием света на поверхности полупроводниковых катализаторов включает образование радикалов (O^* , O_2^{-*} , OH^*), гидроксильных ионов и ионов водорода (OH^- , H^+), а также перекиси водорода (H_2O_2) вследствие взаимодействия фотоиндуцированных дырок (h^+) и электронов (e^-) с молекулами воды (H_2O) и кислорода (O_2) в результате следующих реакций [6, 11, 12]:



Образованные в ходе вышеуказанных реакций гидроксильные (OH^*) и супероксидные (O_2^{-*}) радикалы в свою очередь участвуют в реакции разложения красителей. В некоторых работах рассматривается другой механизм деградации красителей, в соответствии с которым фотоиндуцированные пары электрон-дырка непосредственно принимают участие в реакции деструкции молекул красителей [6].

Вследствие того, что процесс фотодеградациии включает большое число химических реакций с различными промежуточными продуктами, точное математическое описание кинетики реакции достаточно сложно. Однако для практических целей сравнения активности катализаторов, полученных различными способами, используется несколько упрощенных математических моделей. В одной из них предполагается, что в целом реакция фотодеградациии является реакцией первого (или псевдопервого) порядка, которую можно описать следующим кинетическим уравнением [6, 13]:

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C. \quad (3)$$

Здесь C – концентрация разлагаемого вещества, k_1 – константа реакции. Решение уравнения (3) может быть представлено в виде

$$C(t) = C_0 e^{-k_1 t}.$$

Таким образом, значение константы реакции первого порядка k_1 можно найти по наклону прямой, аппроксимирующей изменение натурального логарифма нормированной концентрации

$\frac{\ln(C(t))}{C_0}$ во времени:

$$\frac{\ln(C(t))}{C_0} = \ln C_r = -k_1 t. \quad (4)$$

В некоторых случаях более точное описание кинетики реакции достигается при рассмотрении кинетических уравнений половинного порядка [6]:

$$\frac{dC}{dt} = -k_{\frac{1}{2}} C^{\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

Интегральная форма уравнения (5) имеет вид

$$C^{\frac{1}{2}}(t) - C_0^{\frac{1}{2}} = -k_{\frac{1}{2}} t. \quad (6)$$

Значение константы реакции половинного порядка $k_{\frac{1}{2}}$ определяется по наклону прямой, аппроксимирующей зависимость $C^{\frac{1}{2}}(t) - C_0^{\frac{1}{2}}$ от времени.

На рис. 3, в и 3, г представлены временные зависимости значений $\ln C_r$ и $C^{\frac{1}{2}}(t) - C_0^{\frac{1}{2}}$ для реакций фотодегradации метилового оранжевого, протекающих в присутствии синтезированных катализаторов и образца сравнения. Рассчитанные константы скоростей реакций первого k_1 и половинного $k_{\frac{1}{2}}$ порядка и соответствующие коэффициенты корреляции R_1^2 и $R_{\frac{1}{2}}^2$ представ-

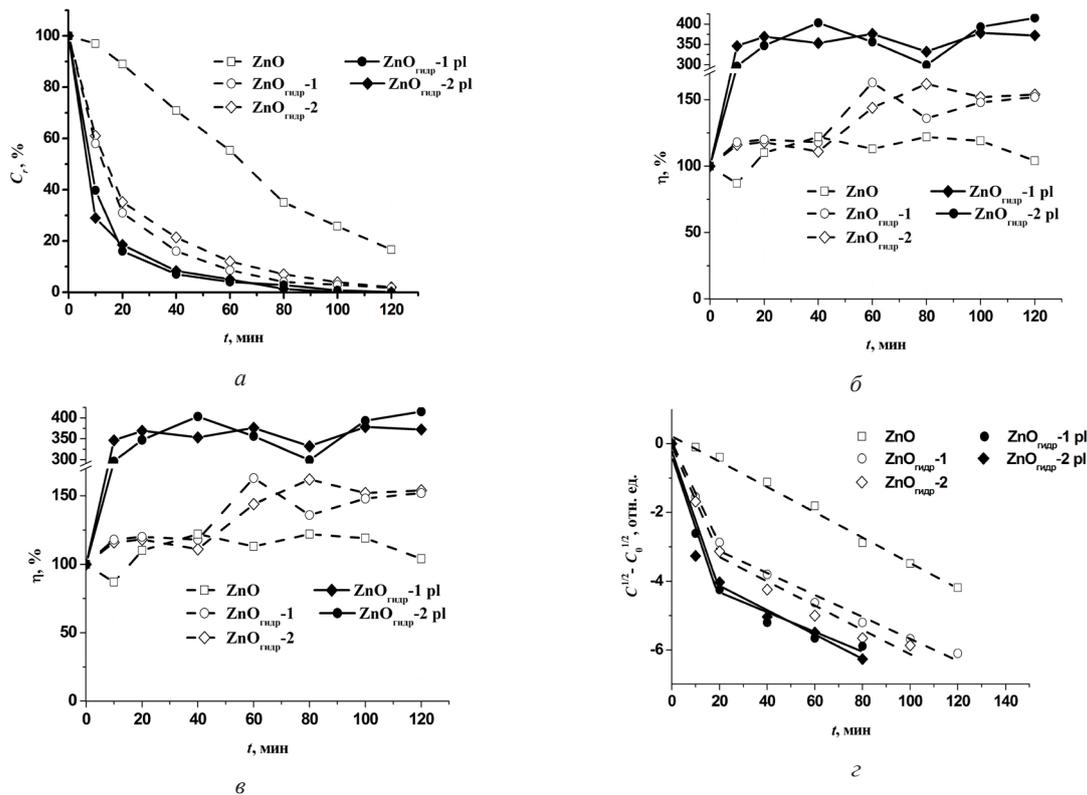


Рис. 3. Фотокаталитическая активность необработанных ($ZnO_{гидр-1}$ и $ZnO_{гидр-2}$, ZnO) и обработанных в плазме ($ZnO_{гидр-1pl}$, $ZnO_{гидр-2pl}$) катализаторов: изменение нормированной концентрации метилового оранжевого C_r , определенной по данным измерений оптической плотности на длине волны 465 нм (а); относительное изменение оптической плотности на длине волны 192 нм $\eta(t)$ (б); временные зависимости значений $\ln C_r$ (в) и $C^{\frac{1}{2}}(t) - C_0^{\frac{1}{2}}$ (г)

лены в таблице. Как видно из рис. 3, в и 3, з, зависимости $\ln C_r$ и $C^{\frac{1}{2}}(t) - C_0^{\frac{1}{2}}$ для образца сравнения (ZnO) могут быть аппроксимированы одной прямой на протяжении всего времени облучения. Соответствующие константы скорости реакции составляют $k_1 = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $k_{\frac{1}{2}} = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Сравнение коэффициентов корреляции R_1^2 и $R_{\frac{1}{2}}^2$ позволяет сделать вывод о том, что модель реакции половинного порядка точнее описывает кинетику реакции фотодеградация МО на промышленном катализаторе ZnO.

Скорости реакций первого (k_1) и половинного ($k_{\frac{1}{2}}$) порядка и соответствующие коэффициенты корреляции (R_1^2) и ($R_{\frac{1}{2}}^2$), полученные при интерполяции экспериментальных зависимостей

Катализатор	Реакция первого порядка				Реакция половинного порядка			
	время облучения 0–20 мин		время облучения 20–120 мин		время облучения 0–20 мин		время облучения 20–120 мин	
	$k_1, 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	R_1^2	$k_1, 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	R_1^2	$k_{\frac{1}{2}}, 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	$R_{\frac{1}{2}}^2$	$k_{\frac{1}{2}}, 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	$R_{\frac{1}{2}}^2$
ZnO	2,7	0,9871	2,7	0,9871	6,1	0,99621	6,1	0,9962
ZnO _{гидр} -1	9,8	0,9992	5,2	0,9940	23,3	0,9990	5,3	0,9872
ZnO _{гидр} -2	8,7	0,9995	4,5	0,9997	26,1	0,9990	5,7	0,9734
ZnO _{гидр} -1pl	15,3	1,0	4,8	0,9839	35,3	0,9913	4,5	0,9563
ZnO _{гидр} -2pl	14,0	0,9654	5,0	0,9917	33,3	0,9413	6,0	0,9902

В отличие от реакции на образце сравнения, фотодегградация красителя на синтезированных гидротермальным методом катализаторах происходит с различными скоростями. В связи с этим временные зависимости $\ln C_r$ и $C^{\frac{1}{2}}(t) - C_0^{\frac{1}{2}}$ для каждого из катализаторов могут быть аппроксимированы двумя различными прямыми в периоды времени от 0 до 20 мин и от 20 до 120 мин. (рис. 3, в, з).

В течение первых 20 мин облучения фотодегградация протекает достаточно быстро. Так, например, для катализатора ZnO_{гидр}-1 константа скорости, рассчитанная в приближении реакции первого порядка, была в 3,6 раза больше соответствующей константы для образца сравнения и составляла $k_1 = 9,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (см. таблицу). Образец ZnO_{гидр}-2 был менее активен ($k_1 = 8,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$). Обработка в плазме способствовала повышению эффективности катализаторов: для обоих образцов константы реакции увеличились примерно в 1,6 раза и составили $15,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $14,0 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для ZnO_{гидр}-1pl и ZnO_{гидр}-2pl соответственно.

Таким образом, гидротермальным синтезом и последующая обработка в плазме диэлектрического разряда позволяют получить катализатор, активность которого, выраженная в терминах константы реакции, в 5,7 раза превышает по этому показателю промышленный катализатор.

При дальнейшем облучении вплоть до полного разложения красителя (временной интервал 20–120 мин) реакция фотодеградация протекает медленнее. При этом константы реакции приблизительно одинаковы для всех синтезированных образцов и лежат в диапазоне $(4,5–5,2) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

При рассмотрении кинетики фотодеградация метилового оранжевого в приближении реакции половинного порядка основные тенденции в изменении эффективности катализаторов сохраняются. В начальный период облучения (0–20 мин) синтезированные гидротермальным методом образцы были приблизительно в 4 раза активнее образца сравнения. Константа реакции для наиболее активного катализатора (ZnO_{гидр}-1pl), предварительно обработанного в плазме ($k_{\frac{1}{2}} = 35,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$), в 5,8 раза превышала константу реакции для образца сравнения. Спустя 20 мин после начала облучения реакция замедлялась. В дальнейшем константы реакции оставались приблизительно одинаковыми для всех синтезированных образцов $((4,5–6,0) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1})$.

Из сравнения коэффициентов корреляции R_1^2 и $R_{\frac{1}{2}}^2$, полученных при интерполяции кинетических кривых для синтезированных образцов, видно, что модель реакции первого порядка корректнее описывает реакцию фотодеградации.

Отличия фотокаталитической активности материалов, синтезированных различными способами или полученных в результате модификации их физико-химических свойств, как правило, проявляются в изменении их оптических свойств, в частности, в спектрах фотолюминесценции [14–18].

На рис. 4 представлены спектры возбуждения фотолюминесценции и спектры фотолюминесценции синтезированных образцов до и после плазменной обработки, а также образца сравнения. Спектры возбуждения фотолюминесценции получены при регистрации на длине волны 550 нм. Спектр возбуждения образца сравнения ZnO (рис. 4, а) имеет два неярко выраженных максимума вблизи длин волн ~290 и ~350 нм. В спектрах возбуждения синтезированных образцов, как исходных, так и подвергнутых плазменной обработке, наблюдается максимум в диапазоне 275–280 нм, а также два частично перекрывающихся пика с различной интенсивностью в области 390 и 445 нм – для образцов ZnO_{гидр}-1 и ZnO_{гидр}-1pl и 330 и 410 нм – для образцов ZnO_{гидр}-2 и ZnO_{гидр}-2pl (рис. 4, б, в). Регистрация спектров фотолюминесценции проводилась при возбуждении на длине волны 330 нм.

В спектрах люминесценции образца сравнения ZnO наблюдаются два максимума: первый – в ближней ультрафиолетовой области с максимумом вблизи 385 нм, второй, доминирующий, – в видимой области вблизи 530 нм. Интенсивность излучения I в видимой части спектра почти в 5 раз превосходит интенсивность излучения в ультрафиолете. Максимум в области 385 нм (прямой межзонный переход) связан с экситонной рекомбинацией и относится к ближнему краю излучению вблизи запрещенной зоны [19, 20]. Фотолюминесценция в видимой области вызвана рекомбинацией фотоиндуцированных электронов и дырок через уровни, лежащие

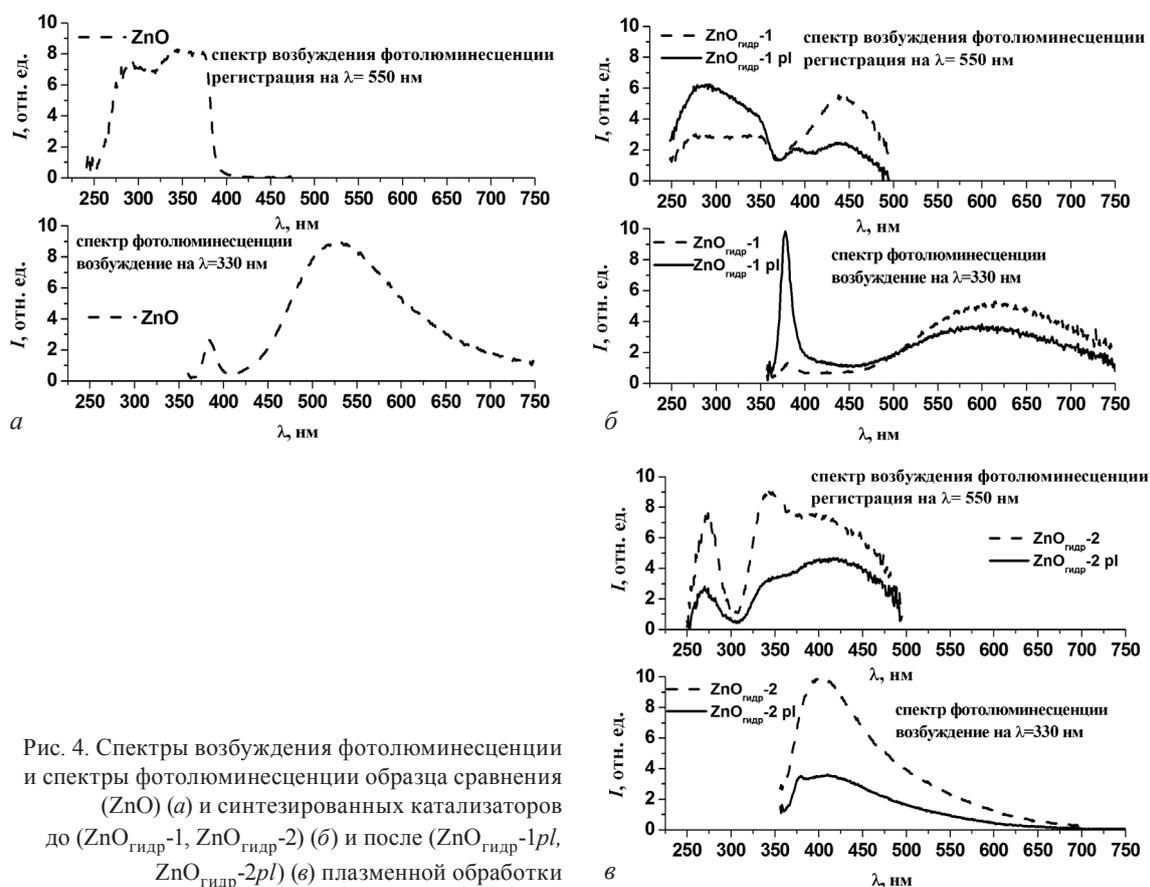


Рис. 4. Спектры возбуждения фотолюминесценции и спектры фотолюминесценции образца сравнения (ZnO) (а) и синтезированных катализаторов до (ZnO_{гидр}-1, ZnO_{гидр}-2) (б) и после (ZnO_{гидр}-1pl, ZnO_{гидр}-2pl) (в) плазменной обработки

в запрещенной зоне и определяемые наличием дефектов: вакансиями кислорода или цинка. При этом люминесценция в синей области (приблизительно около 435 нм) связана с наличием дефектов, обусловленных наличием цинка в междоузлиях. Фотолюминесценция в области 500–550 нм связана с переходами с донорных уровней, образованных вакансиями кислорода, и с поверхностными дефектами [21–24]. Наличие последних приводит к уменьшению фотолюминесценции, так как они увеличивают интенсивность безызлучательных переходов [25].

Как видно из рис. 4, б, спектр фотолюминесценции синтезированного образца $\text{ZnO}_{\text{гидр}}-1$ до и после плазменной обработки также имеет два максимума: вблизи 380 и 600 нм. Для необработанного образца значение I в видимой области примерно в 4 раза больше значения в пике, наблюдаемом в ультрафиолете. После плазменной обработки интенсивность в пиках перераспределяется, при этом фотолюминесценция в УФ-области становится более интенсивной.

Спектр фотолюминесценции катализатора $\text{ZnO}_{\text{гидр}}-2$ имеет один максимум вблизи 400 нм, интенсивность которого уменьшается после плазменной обработки ($\text{ZnO}_{\text{гидр}}-2pl$) почти в 3 раза (рис. 4, в). Более того, в спектре обработанного катализатора появляется небольшой провал в области 390 нм. Таким образом, можно предположить, что профиль интенсивности фотолюминесценции в области 400 нм формируется в результате наложения двух пиков вблизи 380 и 410 нм.

Сдвиг максимума интенсивности ближней фотолюминесценции синтезированных образцов (380 нм) в область более высоких энергий по отношению к образцу сравнения (386 нм) может быть обусловлен примесной энергетической зоной, создаваемой атомами Al, которые являются донорами [26]. Уменьшение интенсивности фотолюминесценции в видимой области для образцов $\text{ZnO}_{\text{гидр}}-1pl$ и $\text{ZnO}_{\text{гидр}}-2pl$ по сравнению с образцами $\text{ZnO}_{\text{гидр}}-1$ и $\text{ZnO}_{\text{гидр}}-2$ может быть связано с уменьшением дефектов на поверхности катализатора в процессе плазменной обработки [25].

Связь интенсивности фотолюминесценции в видимой области и фотокаталитической активности полупроводниковых катализаторов определяется в большой степени свойствами допирующих атомов и структуры катализатора и не является однозначной: в некоторых случаях может наблюдаться уменьшение люминесценции при повышении фотокаталитической активности, в других, наоборот, повышение активности катализатора может сопровождаться повышением интенсивности фотолюминесценции [25]. Для синтезированных в условиях нашего эксперимента материалов повышение фотокаталитической активности после плазменной обработки сопровождалось уменьшением фотолюминесценции на длинах волн больше 450 нм.

Заключение. В настоящей работе фотокатализаторы на основе оксида цинка (ZnO) с различным содержанием допирующих атомов Al (2 и 4 ат.%) получены гидротермальным методом. Показано, что изменение концентрации допирующих атомов приводит к изменению морфологии синтезированных порошков. Исследование каталитической активности синтезированных образцов, выполненное на модельной реакции разложения метилового оранжевого ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) в водном растворе под действием УФ-излучения, не выявило существенных различий их фотокаталитических свойств. Константы скорости реакции, рассчитанные в приближении реакции первого порядка, составили $9,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $8,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, что более чем в 3 раза превышает константы реакции с участием образца сравнения ($2,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$). Показано, что обработка катализаторов в плазме диэлектрического барьерного разряда в воздухе при нормальном давлении увеличивает эффективность реакции фотодеградации метилового оранжевого на 60 % по сравнению с необработанными образцами. Таким образом, гидротермальный синтез и последующая обработка в плазме диэлектрического разряда позволяет получить катализатор, активность которого, выраженная в терминах константы реакции, в 5,7 раза превышает интенсивность промышленного катализатора. Повышение фотокаталитической активности сопровождалось уменьшением фотолюминесценции обработанных в плазме катализаторов в диапазоне длин волн $\lambda > 450 \text{ нм}$.

Полученные в работе результаты свидетельствуют о возможности использования для синтеза высокоэффективных фотокатализаторов гидротермального метода и последующей обработки катализаторов в плазме диэлектрического барьерного разряда.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф14КАЗ-004).

Список использованной литературы

1. Environmental applications of semiconductor photocatalysis / M. R. Hoffmann [et al.] // *Chem. Rev.* – 1995. – Vol. 95, N 1. – P. 69–96.
2. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review / K. M. Lee [et al.] // *Water Research.* – 2016. – Vol. 88, N 1. – P. 428–448.
3. *Kansal, S. K.* Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts / S. K. Kansal, M. Singh, D. Sud // *J. of Hazardous Materials.* – 2007. – Vol. 141, N 3. – P. 581–590.
4. *Amadelli, R.* Photoelectrocatalysis for water purification, in photocatalysis and water purification : From Fundamentals to Recent Applications / R. Amadelli, L. Samiolo; ed. P. Pichat. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
5. *Meng, Z.* Wastewater treatment by photocatalytic oxidation of nano-ZnO [Electronic resource] / Z. Meng, Zh. Juan // *Global Environmental Policy in Japan.* – 2008. – N 12. – P. 1–9. – Mode of access: http://c-faculty.chuo-u.ac.jp/~hiroshig/GEPJ12_ZhaoandZhang.pdf. – Date of access: 04.01.2016.
6. *Moore, C. J.* Photocatalytic activity and stability of porous polycrystalline ZnO thin-films grown via a two-step thermal oxidation process / C. J. Moore, R. Louder, V. C. Thompson // *Coatings.* – 2014. – Vol. 4, N 3. – P. 651–669.
7. *Min Guo.* Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions / Min Guo, Peng Diao, Shengmin Cai. // *J. Solid State Chem.* – 2005. – Vol. 178. – P. 1864–18.
8. Comparative study of the effect of RF and dbd plasma treatment on a photocatalytic activity of ZnO-based catalysts / I. I. Filatova [et al.] // *High Temp. Mater. Processes.* – 2015. – N 3/4. – P. 221–230
9. *He, H. Y.* Photo-catalytic degradation of Methyl Orange In water on CuS-Cu₂S Powders / H. Y. He // *Int. J. Environ. Res.* – 2008. – Vol. 2. – P. 23–26.
10. Absorption and fluorescence spectra of methyl orange in aqueous solutions / M. Giri [et al.] // *Atti della “Fondazione Giorgio Ronchi”.* – 2012. – Vol. 67. – P. 255–261.
11. *Fujishima, A.* Titanium dioxide photocatalysis / A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk // *J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev.* – 2000. – Vol. 1, N 1. – P. 1–21.
12. *Carp, O.* Photoinduced reactivity of titanium dioxide / O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller // *Prog. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 32, N 1. – P. 33–177.
13. Photocatalytic discoloration of methyl orange and Indigo carmine on TiO₂ (P25) deposited on conducting substrates: effect of H₂O₂ and S₂O₈²⁻ / T. Kodom [et al.] // *Int. J. Chem. Technol.* – 2012. – Vol. 4, N 2. – P. 45–56.
14. Relationships of surface oxygen vacancies with photoluminescence and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles / J. Liqiang [et al.] // *Sci. China, Ser. B: Chemistry.* – 2005. – Vol. 48, N 1. – P. 25–28.
15. The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by liquid phase deposition. / Yu. Jia-Guo [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107, N 50. – P. 13871–13879.
16. Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity / J. Liqiang [et al.] // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2006. – Vol. 90. – P. 1773–1787.
17. Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation / X. Z. Li [et al.] // *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry.* – 2001. – Vol. 141. – P. 209–217.
18. The preparation and characterization of La doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity / J. Liqiang [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 177, N 10. – P. 3375–3382.
19. Морфологические и оптические особенности нанотетрапедов ZnO / С. А. Аль Рифаи [и др.] // *Конденсир. среды и межфаз. границы.* – 2013. – Т. 15, № 3. – С. 317–321.
20. Effect of hydrogen plasma treatment on the luminescence and photoconductive properties of ZnO nanowires / Y. Li [et al.] // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2010. – Vol. 1206. – P. 1206-M13-03P1–1206-M13-03P6.
21. *Djurišić, A. B.* ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications / A. B. Djurišić, A. M. C. Ng, X. Y. Chen // *Prog. Quant. Electron.* – 2010. – Vol. 34. – P. 191–259.
22. Optical properties of thin films of ZnO prepared by pulsed laser deposition / J. A. Sans [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2004. – Vol. 453. – P. 251–255.
23. Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition / X. Liu [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol. 95. – P. 3141–3147.
24. *Shalish, I.* Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires / I. Shalish, H. Temkin, V. Narayanamurti // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 69. – P. 1–4.
25. Optical properties of ZnO nanoparticles capped with polymers / Sh. Tachikawa [et al.] // *Materials.* – 2011. – Vol. 4. – P. 1132–1143.
26. Оптические свойства исходных и облученных пленок оксида цинка / А. В. Мудрый [и др.] // *Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 7-й междунар. конф., Минск, 26–28 сент. 2007 г.* / Изд. центр БГУ; редкол. В. М. Анищик (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2007. – С. 137–139.

Поступила в редакцию 20.05.2016