

04;05;07

Получение наноструктур оксида цинка, каталитически активных в оптическом диапазоне и при отсутствии облучения

© М.М. Касумов

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
03680 Киев, Украина
e-mail: kasumova@meta.ua

(Поступило в Редакцию 7 ноября 2011 г. В окончательной редакции 13 марта 2012 г.)

Приведена методика синтеза на основе наноразмерного оксида цинка фотокаталитически активных наноструктур. Продуктом синтеза является серо-голубоватый порошок. В водном растворе с полученным материалом метилоранж обесцвечивается при дневном освещении и без освещения. Активность материала определялась величиной функции Кубелки–Мунка в диапазоне длин волн $0.3\text{--}1.8\ \mu\text{m}$. По данным рентгенофазового анализа материал является композитом, который образован из гексагональных структур с параметрами ZnO — [a : 3.2491, c : 5.2046] и Zn — [a : 2.6639, c : 4.9397]. Предложен механизм формирования нанокompозита $\text{ZnO}\text{--}\text{Zn}$.

В последние десятилетия все большую важность приобретает задача создания эффективного метода синтеза материала с фотокаталитической активностью (ФКА) в видимом диапазоне. Материал необходим для решения проблем экологии — обеззараживание воды и воздуха от болезнетворных бактерий и для разложения воды под воздействием солнечного света. В работах по этой тематике внимание исследователей сосредоточено на разработке методов модифицирования структур, созданных на основе оксидов TiO_2 и ZnO [1].

Модифицирование наноструктур оксида цинка и титана прекурсорным методом повышает ФКА, что было отмечено по скорости окисления гидрохинона и метилоранжа в зависимости от степени замещения атома металла оксида d -элементами [1]. При гидротермально-микроволновом методе ФКА-наноструктур на основе ZnO возрастает при образовании особых кристаллических структур ZnO [2]. Общая особенность методов: многостадийность и длительность процесса преобразования. Процессы идут при нагреве до 723 и 408 К соответственно.

В последние годы на базе коммерческих порошков оксида титана были разработаны химические методы получения модифицированных наноструктур TiO_2 с повышенной степенью N-легирования [3]. В результате N-легирования возрастает эффективность использования квантов излучения и уменьшается рекомбинация созданных дырок (h^+) и электронов (e^-) [4]. Материал улучшает параметры солнечных батарей [5] и эффективно подавляет деление микробных клеток [6].

Цель настоящей работы — получение в плазме дугового разряда фотокаталитически активных структур на основе наноразмерного оксида цинка. Материал был получен нами в плазме дугового разряда, образованной в среде, состоящей из Zn , O , N .

Синтез проводился на установке дугового разряда в разрядной камере диаметром 68 мм, высотой 100 мм [7]. Электроды из цинка диаметром 3.5 мм

крепилась на водоохлаждаемых держателях. Разряд с рабочим периодом 0.1–0.3 с через интервал 5–10 с зажигался при нормальном атмосферном давлении 0.1 МПа в сухой N_2/O_2 газовой среде при величине тока $I = 70\text{--}120\ \text{A}$.

Синтезированный материал снимался с охлаждаемой стенки разрядной камеры. Продуктом синтеза является порошок серо-голубоватого цвета, что является характерным признаком материала, поглощающего излучение в оптическом диапазоне, и материала с дефицитом кислорода [4]. Маас-спектр продукта синтеза показал присутствие атомов исходных компонент, но количество азота было меньше других исходных составляющих. В помещении при дневном освещении в водном растворе метилоранж после введения синтезированного материала деградировал (обесцвечивался) в течение нескольких минут.

На рис. 1 дано изображение образца синтезированного материала, полученное на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6700F (Япония). Структуры

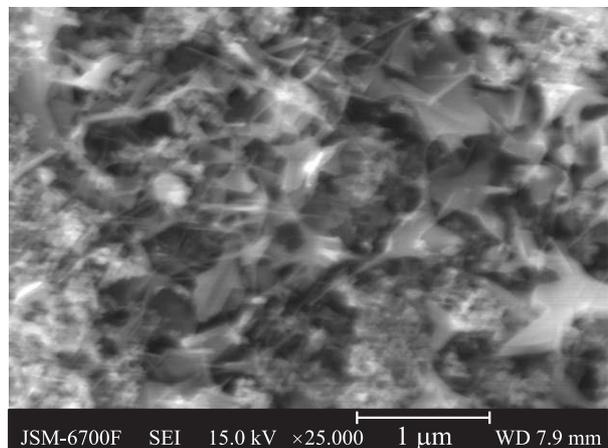


Рис. 1. СЭМ-изображение образца, синтезированного в разряде с Zn -электродными при величине тока разряда $I = 80\ \text{A}$.

имеют вид трех-пятигранных фигур с четкими контурами граней-перепонок размером до $0.5 \mu\text{m}$, однако преобладают бесформенные структуры размером $\sim 50 \text{ nm}$.

Активность продукта определялась с помощью обычной для порошкового материала спектрометрии диффузного отражения. Измерения проводились на образце с толщиной слоя $3\text{--}4 \text{ mm}$. Для измерений образец материала был уплотнен в лунке на металлической (Al) пластинке. Оптическая ось схемы измерений составляла угол 45° относительно луча, падающего на горизонтальную поверхность порошка. ФКА образца определялась относительно принятого стандарта — реактива ХЧ MgO. Количественно ФКА определялась величиной функции Кубелки–Мунка (ФКМ) по формуле [8]

$$\text{ФКМ} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\kappa}{s},$$

где $R_\infty = \Phi_s/\Phi_{\text{st}}$ — диффузное отражение слоя исследуемого образца относительно слоя порошка из стандартного непоглощающего материала; величина κ пропорциональна коэффициенту экстинкции образца, определяемого по закону Ламберта: $\Phi = \Phi_0 \exp(-\kappa d)$; s — коэффициент рассеяния.

На рис. 2 видно, что кривая ФКМ состоит из участка интенсивного поглощения ультрафиолетового излучения ($350 \leq \lambda_{\text{uv}} \leq 400 \text{ nm}$) и в пределах $400 \leq \lambda_1 < 1100 \text{ nm}$ участка с увеличением значения ФКМ в зависимости от длины волны. В этот участок входит оптический диапазон $450 < \lambda_0 < 750 \text{ nm}$. Следующий участок в диапазоне $1100 \leq \lambda_1 \leq 1800 \text{ nm}$ соответствует „полочке“ на рис. 2. На участке $1320 \leq \lambda \leq 1490 \text{ nm}$ имеется прерывание линии контура, которое вызвано полным поглощением сигнала стеклянной оптикой данного прибора. Для измерений без источника излучения (в темноте) использовалась реакция с метилоранжем. В условиях опыта в водном растворе с синтезированным материалом метилоранж деградировал.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов материала проводился на ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$). На рентгенограмме

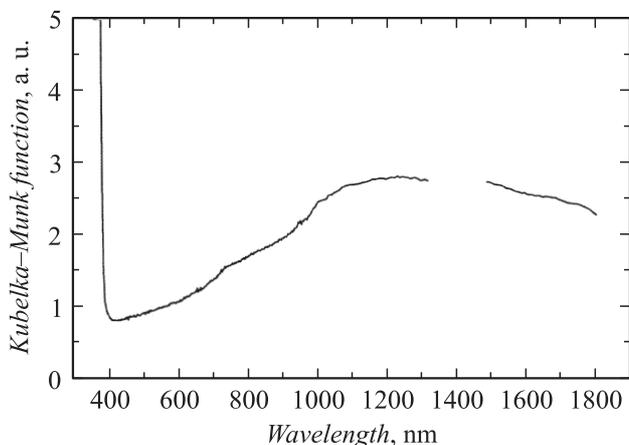


Рис. 2. Величина ФКМ-образца, синтезированного при токе дуги $I = 80 \text{ A}$ с Zn-электродами в зависимости от длины волны.

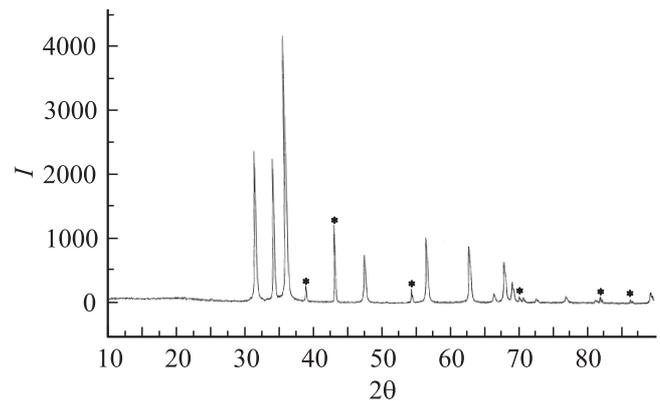


Рис. 3. Рентгенограмма образца, синтезированного с Zn-электродами при токе разряда $I = 80 \text{ A}$.

рис. 3 имеется 2 группы пиков. Местоположение пиков 1-й группы на кривой зависимости рентгенрефлексов от величины 2θ совпадает с положением пиков ХЧ ZnO (JCPDS карточка 36-1451). Расположение пиков 2-й группы, отмеченные точками сверху, как показал полнопрофильный РФА, соответствует положениям пиков кристалла цинка. На диаграмме проявилась особенность. В 3-м (наибольшем) пике слились два пика: пик 1-й группы, имеющий индексы Миллера (101), и пик 2-й группы — с индексами Миллера (002).

На рис. 3 видно, что интенсивность фона относительно основных пиков составляет $3\text{--}5\%$ и отсутствует аморфная составляющая.

Измерение относительного содержания компонент показало, что образец содержит: $63.82 \text{ mass.}\% \text{ ZnO}$ (JCPDS 36-1451), $36.18 \text{ mass.}\% \text{ Zn}$ (PDF 87-0713). Составляющие материала кристаллизуются в тетрагональные решетки с параметрами ZnO — [a : 3.2491 3.2490; c : 5.2046] и Zn — [a : 2.6639 2.6640; c : 4.9397].

При изменении величины тока разряда в заданных пределах величина процента содержания компонент изменялась в пределах $\pm 2\%$.

Свойства составляющих полученного материала: ZnO — полупроводник с температурой возгонки $T^* = 2248 \text{ K}$ [9] и Zn — металл с температурой кипения $T^{**} = 1180 \text{ K}$.

Кристаллический ZnO образуется в импульсно-периодическом дуговом разряде в кислороде с электродами из цинка. В материале преобладают структуры в виде иглы, трииглы, тетраиглы и их агломераты длиной до $\sim 1 \mu\text{m}$ с большой величиной аспектного отношения [7]. Очертания наноструктур ZnO приблизительно соответствуют полученным в настоящей работе контурам плоскостей-перепонок рис. 1.

Из представленных результатов механизм формирования нанокompозита ZnO–Zn, по-видимому, можно представить следующим образом. Образование наноструктур начинается с атомного, кластерного уровня в потоке испарения из межэлектродного пространства при темпе-

ратуре меньше T^* . Процесс состоит в последовательном присоединении к первичным атомам и кластерам из газоплазменной среды последующих атомов, кластеров до образования кристалла, который срастается с ранее образованными кристаллами [10]. Изначально образуются остовы из молекул ZnO, между которыми при высокой температуре в пространстве с газообразным азотом формируются плоскости-перепопки. При температуре меньше T^{**} к остову кристаллического ZnO присоединяются и кристаллизуются атомы, кластеры Zn_x . Процесс формирования двухкомпонентного материала заканчивается на охлаждаемой стенке реактора.

В синтезированном материале азот не сохраняется, поэтому обнаруженная каталитическая активность материала является свойством наноразмерного композита ZnO–Zn.

Список литературы

- [1] Гырдасова О.И., Красильников В.Н., Шалаева Е.В., Булдакова Л.Ю., Янченко М.Ю., Бамбуров В.Г. // ДАН. 2010. Т. 434. № 1. С. 56–59.
- [2] Шапорев А.С., Иванов В.К., Лебедев В.А., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. // ДАН. 2010. Т. 434. № 1. С. 70–72.
- [3] Emeline A.V., Zahanga X., Jina M., Murakamia T., Fujishima A. // J. Photochem. Photobiology A: Chemistry. 2009. Vol. 207. N 1. P. 13–19.
- [4] Guo W., Wu L., Chen Z., Boschloo G., Hagfeldt A., Ma T. // J. Photochem. Photobiology A: Chemistry. 2011. Vol. 219. P. 180–187.
- [5] Han L., Xin Y., Lin H., Ma X., Tang G. // J. Hazardous Materials. 2010. Vol. 175. N 1–3. P. 524–531.
- [6] Жукова Л.В., Киви Дж., Никандров В.В. // ДАН. 2010. Т. 435. № 1. С. 53–56.
- [7] Покропивный В.В., Касумов М.М. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 1. С. 88–94.
- [8] Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. // УФН. 1965. Т. 85. Вып. 2. С. 365–380.
- [9] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мелихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 1234.
- [10] Федоров П.П., Иванов В.К. // ДАН. 2011. Т. 437. № 4. С. 468–471.