

Изучение фотокаталитических и сенсорных свойств нанокompозитных слоев ZnO/SiO₂

© А.С. Божинова, Н.В. Канева, И.Е. Кононова*, С.С. Налимова*, Ш.А. Сюлейман, К.И. Папазова, Д.Ц. Димитров, В.А. Мошников*, Е.И. Теруков⁺

Софийский университет,
София, Болгария

* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 4 апреля 2013 г. Принята к печати 16 апреля 2013 г.)

Нанокompозитные слои ZnO/SiO₂ на стеклянных подложках были получены золь-гель методом. Доля SiO₂ составляла 20%. Слои были получены в результате однократного и двукратного нанесения и центрифугирования золя. Для исследования фотокаталитических свойств образцов были проведены эксперименты по разложению малахитового зеленого оксалата в водных растворах под действием света ультрафиолетовой и видимой областей. Газочувствительные свойства слоев исследованы методом спектроскопии импеданса в различных газовых атмосферах. Двухслойные нанокompозиты ZnO/SiO₂ во всех экспериментах проявляли большую эффективность по сравнению с остальными образцами независимо от типа излучения. Двухслойные образцы также проявляют наилучшую чувствительность к парам ацетона и изопропилового спирта.

1. Введение

Впервые процесс фотолиза воды на электроде из диоксида титана под действием ультрафиолета был рассмотрен в работах Фуджишimy и Хонды [1]. В последующие десятилетия фотокатализ стал областью значительного научного интереса. В последние годы заметно возросло число публикаций по данной тематике. В 2008 году было опубликовано 2400 статей, посвященных гетерогенной фотохимии [2]. Для современных процессов очистки, основанных на окислении и восстановлении токсичных веществ на полупроводниках под действием света, наиболее распространенными материалами являются оксид цинка и диоксид титана, поскольку именно эти металлооксиды обладают оптимальным соотношением свойств [3]. Перспективы фотокатализа во многом определяются возможностями увеличения его эффективности при воздействии видимого света [2–5]. Особенно это актуально для очистки воды, когда концентрация загрязняющих веществ больше, а поглощение света меньше по сравнению с воздушной средой.

С целью расширения диапазона поглощения видимого света оксидом цинка проводится его легирование различными металлами и неметаллами. Ионы примеси создают энергетические уровни в запрещенной зоне ZnO. В зависимости от их положения может происходить уменьшение ширины запрещенной зоны. Примесные состояния могут также служить центрами рекомбинации, если их уровни лежат глубоко в запрещенной зоне ZnO, а также при высокой концентрации примеси. Улучшение эффективности достигается в том случае, когда фотоиндуцированные носители заряда могут свободно мигрировать с примесных состояний на поверхность катализатора. Подобные явления наблюдались многими научными группами, исследующими легирование оксида

цинка азотом [6] и переходными металлами: Co [7], Mn [8] и Ni [9].

В последние годы нанокompозитные слои ZnO/SiO₂ представляют большой интерес для практического применения во многих областях [10–12]. Одним из наиболее простых и эффективных способов получения таких композитов является золь-гель метод. Однако о создании наноструктурированных слоев ZnO/SiO₂ этим методом сообщается лишь в нескольких статьях. В работе [13] методом золь-гель получены мезопористые нанокompозитные слои ZnO/SiO₂. Эти образцы при комнатной температуре обратимо изменяют свое сопротивление под воздействием ультрафиолетового излучения. В работах [14,15] нанокompозиты ZnO/SiO₂ были получены золь-гель методом. Авторы продемонстрировали возможность управления шириной запрещенной зоны и сдвигом положения спектра люминесценции при изменении размера частиц.

Целью данной работы — получение нанокompозитных слоев ZnO/SiO₂ методом золь-гель и исследование их фотокаталитической активности под воздействием излучения в ультрафиолетовой или видимой области, а также исследование сенсорных свойств образцов.

2. Методика эксперимента

Образцы, состоящие из одного и двух-трех слоев оксида цинка, получены авторами согласно методике, описанной ранее в работах [9,16].

Пленочные нанокompозиты состава 80ZnO-20SiO₂ (мол%) получены методом золь-гель [17,18]. Исходные компоненты, использованные для приготовления золь, представляли собой легко гидролизующиеся соединения, которые в результате взаимодействия с водой

образовывали полимолекулы или полиольватированные группы. Для получения пленочных наноструктур на основе диоксида кремния был выбран представитель алкоксисоединений — этиловый эфир ортокремниевой кислоты (ТЭОС, Si(OC₂H₅)₄). Растворы ТЭОС обуславливали пленкообразующие качества и способность к растеканию по поверхности подложек. Возможно проведение реакций гидролиза и поликонденсации ТЭОС в присутствии источников металлооксидов в виде солей, что существенно расширяет возможности метода получения многокомпонентных оксидных материалов на основе диоксида кремния. В работе в качестве прекурсора оксида цинка была выбрана неорганическая соль цинка (Zn(NO₃)₂ · 6H₂O), которую растворяли в этиловом спирте. Приготовленные золи наносили на поверхность стеклянных подложек (25 × 75 × 1.2 мм), предварительно обработанных в ацетоне, спирте и деионизированной воде под воздействием ультразвука, и распределяли с помощью центрифуги (3000 об/мин). Образцы были отожжены при 520 °С в течение 1.5 ч в атмосфере воздуха.

С помощью метода атомно-силовой микроскопии (наолаборатория NTEGRA Thermo, NT-MDT) в полуконтактном режиме проанализированы особенности микроstructures синтезированных слоев.

В качестве модельного загрязняющего вещества был использован промышленный краситель малахитовый зеленый оксалат (C₄₈H₅₀N₄O₄ · 2C₂H₂O₄, содержание красителя более 90%, λ_{max} = 618 нм, Aldrich). Фотокаталитические свойства образцов ZnO и нанокompозитов ZnO/SiO₂ были исследованы стандартным способом при фотодеградации 5 ppm малахитового зеленого в водных растворах под действием света в ультрафиолетовой или видимой области. Объем раствора красителя составлял 150 мл. Для проведения эксперимента были использованы следующие источники излучения: длинноволновая ультрафиолетовая лампа (Sylvania 18W BLB T8, излучающая в основном в диапазоне 315–400 нм), расположенная в 10 см над раствором; энергосберегающая лампа (OSRAM LUMULUX 21W=100W 1230 Lm, максимальное излучение 550–600 нм) и линейная лампа (Tungsram 500 W K1R7s 9700 Lm, максимум излучения 700 нм) для облучения видимым светом, расположенные в 25 см над раствором. Спектр излучения ламп видимого света был измерен при помощи спектрофотометра AVANTES. Были проведены эксперименты по исследованию фотокаталитических свойств однослойных и трехслойных образцов ZnO, а также однослойных и двухслойных композитных слоев ZnO/SiO₂ под действием света ультрафиолетовой и видимой областей. Образцы периодически извлекали из раствора малахитового зеленого через определенные временные интервалы и измеряли поглощение на длине волны, соответствующей максимуму поглощения красителя, с помощью спектрофотометра (Jenway 6400). После измерений образец помещался обратно в раствор. Раствор постоянно перемешивался с помощью магнитной мешалки (400 об/мин).

Исследования электрических свойств полупроводниковых нанокompозитов проводили с помощью метода спектроскопии импеданса [19,20], представляющей средство изучения электрических свойств поверхностей раздела и основанной на изучении электрического воздействия с переменной частотой. Измерение частотных зависимостей модуля комплексного сопротивления и угла фазового сдвига между током и напряжением в емкостной цепи производили в диапазоне частот от 1 кГц до 500 кГц на комбинированной лабораторной установке [21], сочетающей возможности исследования наноструктур методом спектроскопии импеданса с помощью импедансметра Z-500P (Элинс) в условиях изменения газовой среды и температуры детектирования газов-реагентов. Измерения проводились при вариации температуры от 300 до 400 °С в атмосфере воздуха, а также в присутствии паров ацетона и изопропилового спирта.

3. Экспериментальные результаты

По результатам данных атомно-силовой микроскопии выявлено, что образцы имеют корпускулярно-пористую структуру, где порами являются промежутки между частицами. Установлено, что после нанесения второго слоя уменьшаются значения величины размаха высот S_y (для однослойного образца $S_y = 189.0$ нм, для двухслойного — $S_y = 118.4$ нм), значение параметра, выражающего шероховатость поверхности по выбранным пяти максимальным высотам и впадинам S_z (для однослойного образца $S_z = 96.7$ нм, для двухслойного — $S_z = 59.1$ нм), значение средней арифметической S_a (для однослойного образца $S_a = 13.8$ нм, для двухслойного — $S_a = 13.2$ нм) и средней квадратичной шероховатости S_q (для однослойного образца $S_q = 18.2$ нм, для двухслойного — $S_q = 16.6$ нм).

Фотокаталитические свойства слоев ZnO и нанокompозитных слоев ZnO/SiO₂ исследованы при деградации малахитового зеленого в водных растворах под действием света ультрафиолетовой и видимой областей. Результаты исследований после 4 ч фотокатализа приведены на рис. 1–4. Как видно из рисунков, все образцы обладают фотокаталитической активностью. Сравнение данных, представленных на рис. 1, показало, что тонкие слои ZnO более эффективны при деградации красителя, чем однослойные композиты ZnO/SiO₂. Данное явление вполне предсказуемо, поскольку композитные образцы ZnO/SiO₂ содержат меньшее количество катализатора. Этот результат подтверждают также значения константы скорости реакции, вычисленные по экспериментальным данным с использованием следующего выражения:

$$C(t)/C_0 = e^{-kt},$$

где C — концентрация раствора красителя в момент времени t , C_0 — начальная концентрация раствора красителя, t — время облучения в мин.

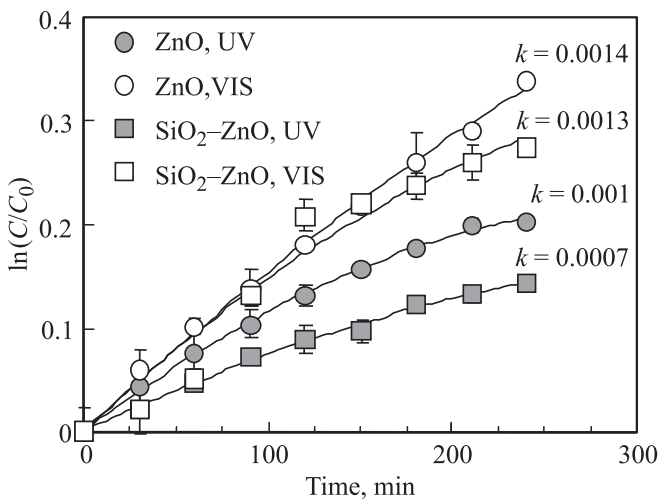


Рис. 1. Фотокаталитическая активность однослойных образцов ZnO и композитов ZnO/SiO₂ под воздействием света в ультрафиолетовой и видимой областях. Начальная концентрация малахитового зеленого 5 ppm.

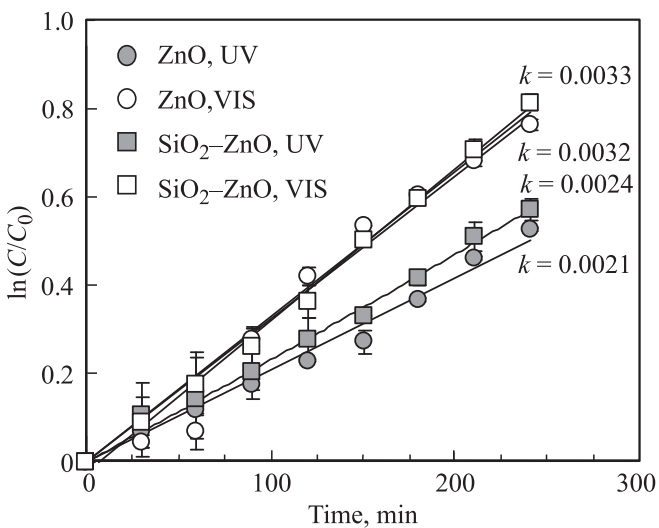


Рис. 2. Фотокаталитические характеристики трехслойных образцов ZnO и двухслойных композитов ZnO/SiO₂ под воздействием света в ультрафиолетовой и видимой областях. Начальная концентрация красителя 5 ppm.

Линейная аппроксимация экспериментальных данных (сплошные линии на рис. 1) показала, что фотокаталитический процесс состоит из двух стадий: адсорбции красителя и его разложения. Скорости этих стадий различны, что определяет тенденцию всего процесса очистки.

Результаты исследования фотокаталитических свойств двухслойных образцов ZnO и композитов ZnO/SiO₂ представлены на рис. 2. Эффективность композитных слоев выше, чем образцов ZnO. Наблюдаемый эффект улучшения фотокаталитических характеристик может быть связан с большей площадью поверхности ком-

позитных слоев. Таким образом, важным требованием для фотокатализа является большая площадь поверхности, а также большое число активных центров адсорбции молекул красителей. Линейная аппроксимация экспериментальных данных, представленных на рис. 2 (сплошные линии), показала, что в случае двухслойных образцов обе стадии фотокаталитического процесса имеют близкие скорости. Рис. 3 и 4 иллюстрируют степень разложения малахитового зеленого, достигнутую в экспериментах. Как видно из представленных данных, двухслойные композитные слои проявляют большую эффективность по сравнению с другими образцами неза-

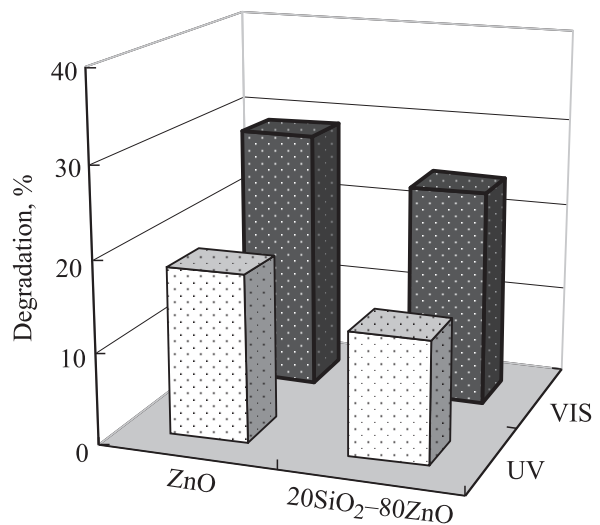


Рис. 3. Степень фотокаталитического разложения 5 ppm малахитового зеленого в водном растворе однослойными образцами ZnO и ZnO/SiO₂ после 4 ч облучения ультрафиолетом и видимым светом.

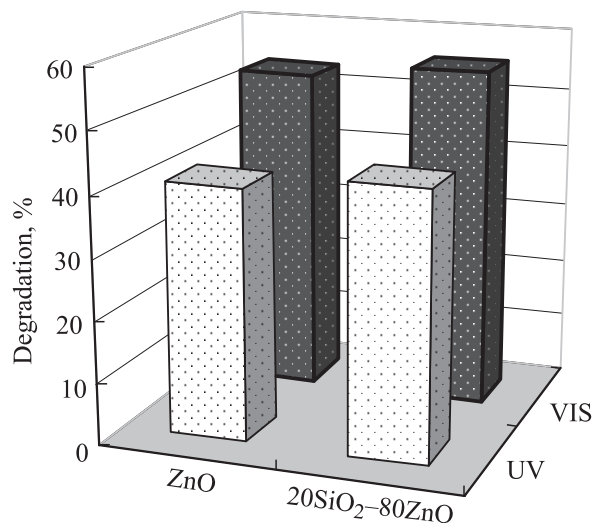


Рис. 4. Степень фотокаталитического разложения 5 ppm малахитового зеленого в водном растворе трехслойными образцами ZnO и двухслойными образцами ZnO/SiO₂ после 4 ч облучения ультрафиолетом и видимым светом.

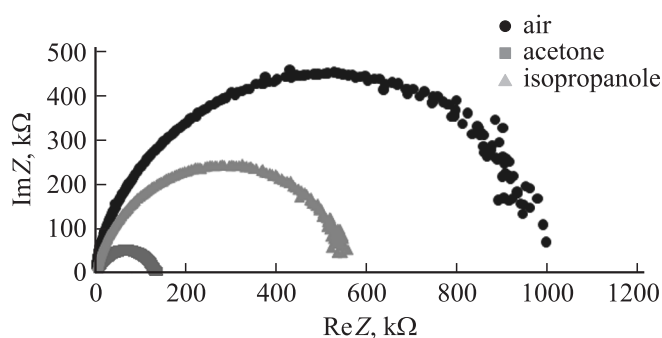


Рис. 5. Частотные зависимости реальных и мнимых компонент комплексного сопротивления в атмосфере воздуха при 300°C.

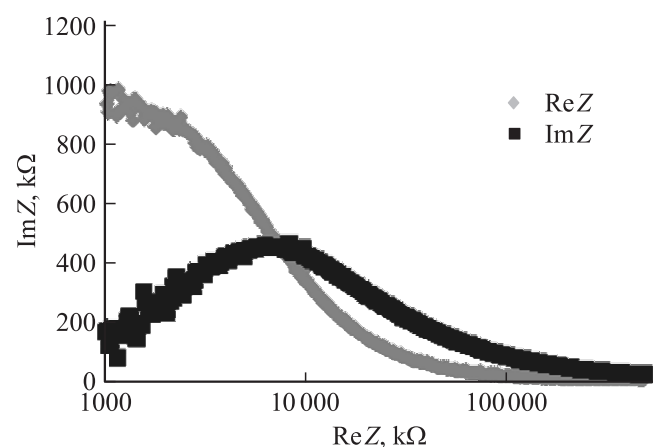


Рис. 6. Диаграмма Найквиста в атмосфере воздуха и в присутствии паров изопропанола и ацетона при температуре 300°C.

висимо от используемого излучения. Наблюдаемый эффект согласуется с литературными данными — похожие закономерности наблюдались другой научной группой в экспериментах по фотокаталитическому разложению метилового оранжевого на образцах оксида цинка, полученных методом золь-гель на подложке SiO₂ [22].

Анализ экспериментальных результатов спектроскопии импеданса проводился с помощью специально разработанного программного обеспечения в среде LabVIEW. Для обработки экспериментальных данных импеданса использовался метод комплексной плоскости, на которой импеданс, как и любое комплексное число, представлялся в виде зависимостей реальных и мнимых компонент комплексного сопротивления.

На рис. 5 в полулогарифмических координатах представлены частотные зависимости реальных ReZ- и мнимых ImZ компонент комплексного сопротивления нанокompозитных двухслойных образцов в атмосфере воздуха при температуре 300°C (где f — частота, Гц). На графике зависимости реактивной составляющей комплексного сопротивления наблюдается релаксационный максимум, удовлетворяющий условию $\omega\tau = 1$, где ω — угловая частота, τ — время релаксации поляризации.

На рис. 6 приведены диаграммы Найквиста в атмосфере воздуха и в присутствии паров ацетона и паров изопропанола при температуре детектирования 300°C для образца, частотные зависимости активной и реактивной составляющих комплексного сопротивления в атмосфере воздуха которых были представлены на рис. 5.

Значение газочувствительности рассчитывалось во всем как:

$$S = |Z|_{\text{atm}} / |Z|_{\text{gaz.}}$$

$|Z|_{\text{atm}}$ и $|Z|_{\text{gaz}}$ — модуль комплексного сопротивления в атмосфере воздуха и в присутствии паров детектируемого газа соответственно. Расчеты проводят во всем частотном диапазоне и выбирают максимальное значение чувствительности и соответствующую ему частоту.

Взаимодействие оксидов металлов с восстанавливающими газами может сопровождаться изменением их электрофизических свойств. Молекулы восстанавливающих газов хемосорбируются на поверхность металлооксида, после чего происходит их окисление, которое может сопровождаться увеличением электропроводности за счет уменьшения области обедненного заряда [23]. Следует отметить, что значительную роль играет предварительная хемосорбция кислорода в отрицательно заряженной форме на поверхности оксида.

Сравнение газочувствительности однослойного и двухслойного образцов показало, что при нанесении второго слоя чувствительность к парам ацетона увеличивается в 5 раз, а к парам изопропилового спирта — в 3 раза. Таким образом, двухслойный нанокompозит имеет большую чувствительность как к парам ацетона, так и к парам изопропилового спирта.

Результаты исследования температурной зависимости газочувствительности двухслойного образца приведены в таблице. Максимальные значения чувствительности к парам ацетона и изопропилового спирта наблюдаются при 300°C. Это нижняя граница оптимального температурного диапазона чувствительности. Уменьшение чувствительности с увеличением температуры может быть связано с уменьшением адсорбционной способности образцов. Установлено, что при детектировании паров ацетона частота, при которой наблюдается максимальная чувствительность, увеличивается с увеличением температуры. Выявлена общая закономерность уменьшения чувствительности с увеличением частоты, на которой проводится детектирование газов.

Чувствительность двухслойных нанокompозитов ZnO/SiO₂ к парам ацетона и изопропилового спирта

Температура детектирования	S (ацетон), частота, Гц	S (изопропанол), частота, Гц
300	7.5/3594	4.2/3594
350	5.6/6428	2.3/1261
400	5.5/8302	1.1/8302

4. Заключение

Образцы композитных слоев ZnO/SiO₂ были получены золь-гель методом. Эксперименты по деградации малахитового зеленого показали, что наилучшую фотокаталитическую эффективность проявляют двухслойные образцы ZnO/SiO₂. Эти же образцы обладают наилучшими газочувствительными свойствами при детектировании паров ацетона и изопропилового спирта. Результаты подтверждаются с использованием ламп ультрафиолетового и видимого диапазона различной мощности.

Авторы из Болгарии выражают благодарность проекту FP7-REGPOT-2011-1 Beyond Everest за финансовую поддержку.

Работа выполнена при поддержке ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (ГК № 14.В37.21.1089) и в рамках программы стратегического развития университета (СПбГЭТУ „ЛЭТИ“) „Развитие междисциплинарных исследований и инструментально-технологической базы как основа непрерывного инженерного образования по приоритетным направлениям Российской экономики“ на 2012–2016 годы.

Список литературы

- [1] A. Fujishima, K. Honda. *Nature*, **238**, 37 (1972).
- [2] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk. *Surf. Sci. Reports*, **63**, 515 (2008).
- [3] S. Rehman, R. Ullah, A.M. Butt, N.D. Gohar. *J. Hazard. Mater.*, **170**, 560 (2009).
- [4] M. Grätzel. *Modern Aspects Electrochem.*, **15**, 83 (1983).
- [5] P.V. Kamat. *Chem. Rev.*, **93**, 267 (1993).
- [6] D. Li, H. Haneda. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **155**, 171 (2003).
- [7] S. Ekambaram, Y. Iikubo, A. Kudo. *J. Alloys Comp.*, **433**, 237 (2007).
- [8] R. Ullah, J. Dutta. *J. Hazard. Mater.*, **156**, 194 (2008).
- [9] N. Kaneva, D. Dimitrov, C. Dushkin. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 8113 (2011).
- [10] J. Xu, B.-F. Yang, Z.-P. Fu, M.-W. Wen, Y.-X. Zhao. *Chem. Phys.*, **25** (2), 235 (2012).
- [11] L.N. Nagy, N. Abrahám, O. Sepsi, E. Hild, D. Cot, A. Ayrál, Z. Hórvölgyi. *Langmuir*, **24**, 12 575 (2008).
- [12] H. Wang, X.-H. Zhang, X. Fan, C.-S. Lee, S.-T. Lee. *Chem. Commun.*, 5916 (2009).
- [13] V. Musat, E. Fortunato, S. Petrescu, A.M. Botelho do Rego. *Phys. Status Solidi A*, **205** (8), 2075 (2008).
- [14] M. Abdullah, S. Shibamoto, K. Okuyama. *Optical Mater.*, **26**, 95 (2004).
- [15] M. Bouguerra, M. Samah, M.A. Belkhir, A. Chergui, L. Gerbous, G. Nouet, D. Chateigner, R. Madelon. *Chem. Phys. Lett.*, **425**, 77 (2006).
- [16] N. Kaneva, I. Stambolova, V. Blaskov, Y. Dimitriev, A. Bojinova, C. Dushkin. *Coatings Techn.* (2011), doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.10.020.
- [17] А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова. *Основы золь-гель технологии нанокompозитов*. 2-е изд. (СПб., ООО „Техномедиа“ / Изд-во „Элмор“, 2008).
- [18] I.E. Gracheva, V.A. Moshnikov, S.S. Karpova, E.V. Maraeva. *J. Phys. Conf. Ser.*, **291**, 012017 (2011).
- [19] V.A. Moshnikov, I.E. Gracheva, A.S. Lenshin et al. *J. Non-Cryst. Sol.*, **358**, issue 3, 590 (2012).
- [20] V.A. Moshnikov, I.E. Gracheva, V.V. Kuznezov, A.I. Maximov, S.S. Karpova (Nalimova), A.A. Ponomareva. *J. Non-Cryst. Sol.*, **356**, 2020 (2010).
- [21] I.E. Gracheva, A.I. Maximov, V.A. Moshnikov, M.E. Plekh. *Instrum. Experimental Techniques*, **51** (3), 462 (2008).
- [22] Mingjin Chu, Huizhong Xu, Zhilin Jia, Yun Fan, Jiangping Xu. *Appl. Mechanics and Mater.*, 178–181, 649 (2012).
- [23] С.С. Карпова, В.А. Мошников, С.В. Мякин, Е.С. Коловангина. *ФТП*, **47** (3), 369 (2013).

Редактор Т.А. Полянская

Photocatalite study and sensor properties of nanocomposite ZnO/SnO₂ layers

* Ioffe Physical Technical Institute
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Nanocomposite layers ZnO/SiO₂ on glass substrates were prepared by sol-gel method. The proportion was 20% SiO₂. The layers were obtained from the single and double application and centrifugation of the sol. To study the photocatalytic properties of the samples were carried out experiments on the decomposition of malachite green oxalate in aqueous solution under the influence of ultraviolet and visible light regions. Gas sensitive properties of the layers were studied by impedance spectroscopy in different gas atmospheres. Double-layer nanocomposites ZnO/SiO₂ all experiments showed greater efficacy than the other samples, regardless of the type of radiation. Double-layer samples also exhibit the best sensitivity to the vapors of acetone and isopropyl alcohol.