



## Конкурс для школьников «Гениальные мысли» Автореферат проекта призера II степени

**Название работы** – Синтез соосаждением нанокристаллических порошков ZnO и  $Mg_{0,1}Zn_{0,9}O$  для фотокаталитического разложения органических веществ.

**Автор** – Давиденко Николай Константинович, 10 класс, ГБОУ Школа № 1537, г. Москва.

**Руководитель** – Клименко Алексей Алексеевич, аспирант ФНМ МГУ, инженер ИНМЭ РАН.

### Основная идея работы, цели, задачи

Создание наноматериалов на основе ZnO с улучшенными фотокаталитическими свойствами.

*Цель данной работы* заключалась в получении методом соосаждения нанокристаллических порошков ZnO и  $Mg_{0,1}Zn_{0,9}O$  для фотокаталитического разложения органических соединений.

Для выполнения цели были поставлены следующие задачи:

- Получение из солей  $((NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ) методом гидрокарбонатного соосаждения порошков основных солей.
- Обжиг основных солей для получения нанопорошков оксидов.
- Проведение фотокаталитического разложения водного раствора метиленового синего под УФ-излучением.
- Определение ширины запрещенной зоны нанопорошков с помощью методов спектроскопии диффузного отражения (СДО).
- Изучение состава методом ИК-Фурье спектроскопии и термогравиметрии (ТГ).
- Определение типа кристаллической структуры образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.
- Исследование морфологии и размеров частиц полученных соединений методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).
- Исследование кинетики реакций фотокаталитического разложения метиленового синего (МС) с помощью спектрофотометрии растворов МС.

### Актуальность и новизна работы

Солнечное излучение является устойчивым и экологически чистым источником энергии. Солнечную энергию используют для освещения и отопления помещений, опреснения воды, преобразуют ее в электрическую при помощи фотоэлементов. Также одним из направлений использования солнечного света является фотокатализ. В настоящее время фотокатализ широко используется для создания самоочищающихся поверхностей, утилизации опасных соединений, очистки воздуха, разложения воды. Одним из распространенных фотокатализаторов является ZnO. Его свойства можно улучшить путем допирования, например Mg. Однако, литературные данные по этому вопросу неоднозначны и требуют дополнительных исследований. *Новизна работы* заключается в измерении констант скорости реакций, необходимых для сравнения фотокаталитических свойств различных материалов.

### Основные результаты

*Материалы:* шениты  $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  х.ч. и  $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  х.ч.,  $NaHCO_3$  х.ч., дистиллированная вода, NaOH х.ч., фильтровальная бумага, метиленовый синий х.ч.

**Оборудование:** магнитная мешалка с подогревом, лабораторная посуда, штатив, лампа ДКБ-9 (P=9 Вт, лучистый поток, Вт: 1,0 (длина волны макс = 253,7 нм), стекло увиолевое), рН-метр, муфельная печь, УФ-вид спектрофотометр Shimadzu 2600 с интегрирующей сферой в диапазоне 220 - 1400 нм, ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS50 с НПВО в диапазоне 4000 - 400 см<sup>-1</sup>, рамановский конфокальный микроскоп Renishaw InVia Qontor (лазер 532 нм), сканирующий электронный микроскоп FEI Helios G4 CX использованное увеличение 1000-500000х.

**Методы исследования:** спектроскопия диффузного отражения, УФ-вид. спектрофотометрия, ИК-Фурье спектроскопия, термогравиметрия, сканирующей электронной микроскопия.

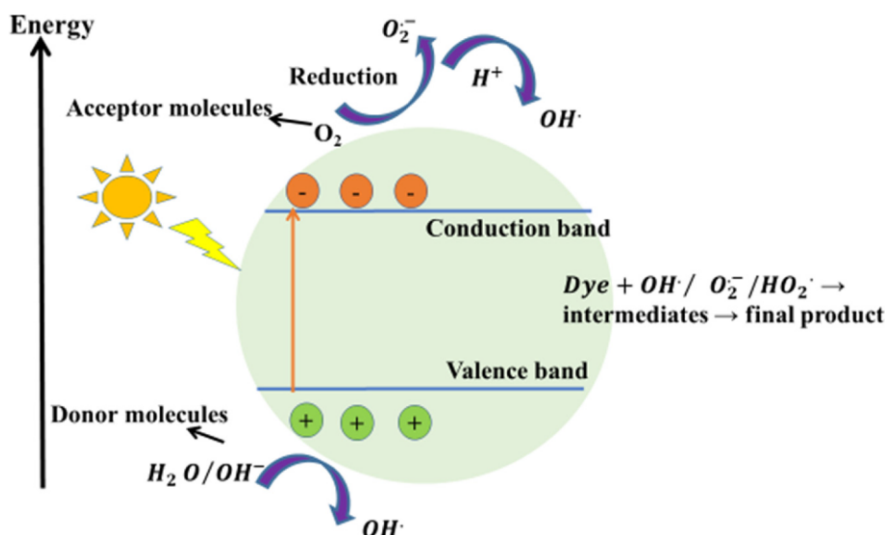


Рис.1. Схема фотокатализа органического соединения [1]

На рисунке 1 приведена схема фотокаталитической реакции. Проводимость полупроводника обусловлена наличием электронов в зоне проводимости. Для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости необходимо придать электрону дополнительную энергию, равную ширине запрещенной зоны ( $E_g$ ). Например, для ZnO данная энергия составляет 3,37 эВ. Достаточной энергией для преодоления запрещенной зоны обладают электромагнитные волны длиной менее 368 нм. При поглощении света электрон попадает в зону проводимости, а на его месте в валентной зоне образуется дырка.

Электроны зоны проводимости восстанавливают акцепторные молекулы, а дырки в валентной зоне окисляют донорные молекулы. При наличии воды и кислорода в окружающей среде фотокатализаторы генерируют реакционно-способные радикалы, которые окисляют органические соединения. В ходе реакции образуется вода и углекислый газ.

Одним из широко используемых фотокатализаторов является ZnO [1-3]. У чистого оксида цинка широкая запрещенная зона и относительно высокая подвижность носителей заряда. Однако, высокая скорость рекомбинации фотогенерированных носителей заряда является наиболее значительным фактором, ограничивающим эффективность фотокаталитических процессов ZnO [2]. Чтобы повысить эффективность фотокатализатора его допируют, например Mg. Это приводит к увеличению ширины запрещенной зоны в диапазоне от 3,37 эВ до 7,8 эВ, для ZnO и MgO соответственно. Допирование ZnO магнием приводит к улучшению фотокаталитических свойств.

Таким образом, смешанные оксиды Zn-Mg являются перспективными материалами для фотокаталитических применений.

Получение из солей Туттона  $((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  методом гидрокарбонатного соосаждения порошков основных солей. Количество избытка гидрокарбоната 10%.

- a) Все реакции проводились в мешалке с подогревом  $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ , время  $t=5$  мин.  
 Синтез 1 (образец 001) :  $m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=8,933$  г (0,07 М);  $m(\text{NaHCO}_3)=4,786$  г  
 $m(\text{NaOH})=1,984$  г.  
 $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} + \text{MgSO}_4 = \text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$   
 Синтез 2 (образец 002):  $m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=4,932$  г (0,05 М);  $m(\text{NaHCO}_3)=2,273$  г.  
 $2\text{NaHCO}_3 + \text{ZnSO}_4 = \text{Zn}(\text{CO}_3)_{0,62}(\text{OH})_{0,76} + \text{Na}_2\text{SO}_4$   
 Синтез 3-4 (образцы 003 и 004):  $m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0,466$  г,  
 $m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=4,672$  г, Суммарная концентрация 0,05 М;  $m(\text{NaHCO}_3)=2,273$  г.  
 В 4-ом синтезе, в отличие от 3-его добавили ПАВ ( $m(\text{Fairy})=0,315$  г).  
 $2\text{NaHCO}_3 + \text{ZnSO}_4 + \text{MgSO}_4 = \text{Mg}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}(\text{CO}_3)_{0,62}(\text{OH})_{0,76} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- b) Промывание декантацией с помощью дистиллированной воды.
- c) Фильтрация с помощью фильтровальной бумаги.
- d) Сушка при комнатной температуре.
- e) Обжиг основных солей для получения нанопорошков оксидов. Проводился при двух температурах  $T_1=200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_1=3$  ч,  $T_2=500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_2=1$  ч.  
 $\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{(t)} \text{MgO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$   
 $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0,62}(\text{OH})_{0,76} \xrightarrow{(t)} \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$   
 $\text{Mg}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}(\text{CO}_3)_{0,62}(\text{OH})_{0,76} \xrightarrow{(t)} \text{Mg}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$   
 Для определения состава была проведена ИК-спектроскопия и термогравиметрии.

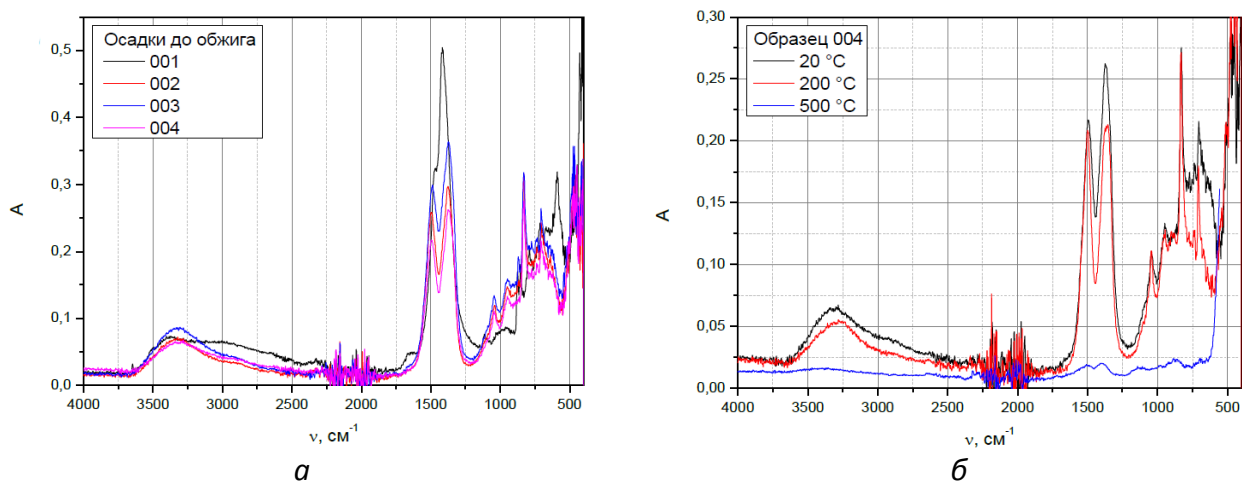


Рис.2. ИК-спектры всех осадков до обжига (а) и ИК-спектры образца 004 при различных  $T$  (б)

На рисунке 2 приведены ИК-спектры для всех образцов до обжига и для 004 образца до и после обжигов. В интервале  $1220-1640\text{ см}^{-1}$  находится пик, соответствующий колебаниям карбонат-аниона. А в интервале  $2500-3700\text{ см}^{-1}$  находится пик колебаний гидроксильного-аниона. Следовательно, после осаждения все соединения являются гидроксокарбонатами. Как видно из графиков (см. рисунок 2 (б)) после отжига интенсивность пиков падает при возрастании температуры. А, значит происходит разложение гидроксокарбонатов с образованием оксидов металлов.

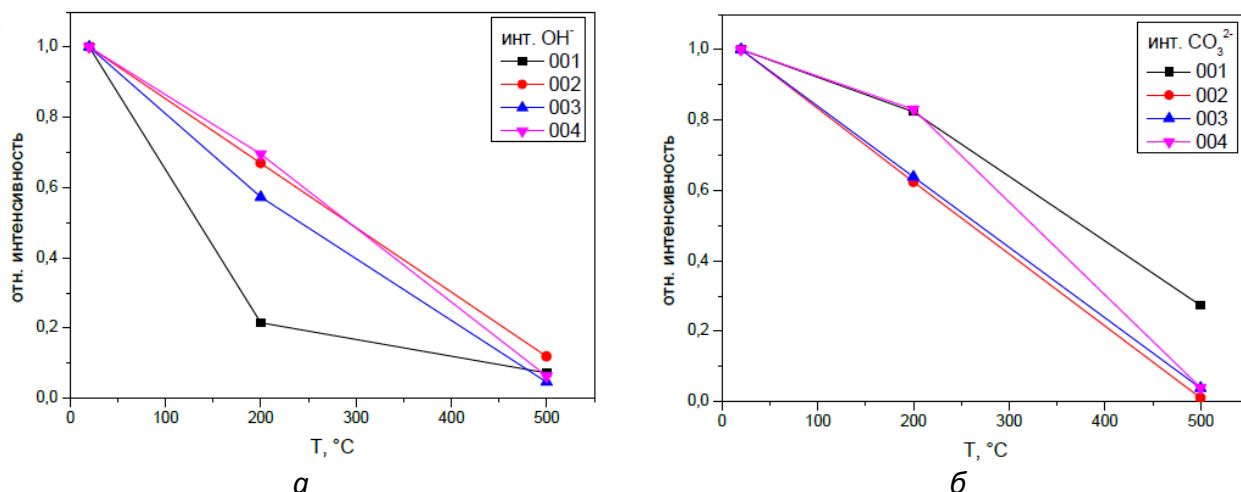


Рис.3. Графики зависимости относительной интегральной интенсивности для пиков  $\text{OH}^-$  (а) и  $\text{CO}_3^{2-}$  (б) от температуры обжига

По ИК-спектрам были посчитаны интегральные интенсивности пиков, относящихся к гидроксильному и карбонатному анионам. На рисунке 3 построены зависимости относительной интегральной интенсивности для пиков  $\text{OH}^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  от температуры обжига. Из графиков видно, что при увеличении температуры обжига происходит падение относительной интегральной интенсивности до менее чем 0,1. Следовательно, после обжига при температуре 500 °C происходит разложение основных карбонатов с образованием оксидов металлов со следовым остатком гидроксо- и карбонат-аниона. Однако, образец 001 имеет после обжига пик карбонат-аниона около 0,3, что говорит о недостаточности температуры обжига для полного разложения  $\text{MgCO}_3$ .

Таблица 1. Данные термогравиметрии, рассчитанные доли карбонат-аниона и химические формулы исходных осадков.

№	Остаток после T=200	Остаток после T=500	Доля карбоната в основной соли	Формулы осадков
001	0,8067	0,4531	1,18	$\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
002	0,8850	0,7052	0,62	$\text{Zn}(\text{CO}_3)_{0,62}(\text{OH})_{0,76}$
003	0,8889	0,6934	0,62	$\text{Mg}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}(\text{CO}_3)_{0,62}(\text{OH})_{0,76}$
004	0,9022	0,7013	0,57	$\text{Mg}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}(\text{CO}_3)_{0,57}(\text{OH})_{0,86}$

С помощью метода термогравиметрии был определен состав осадков после осаждения. Проводили взвешивание до и после обжига, и по остаточной массе рассчитывали долю гидроксил- и карбонат-аниона в соли. Полученные значения, а также формулы соединений приведены в таблице 1. В образце 001 потеря массы превысила максимальную расчетную, что говорит о наличии воды в составе.

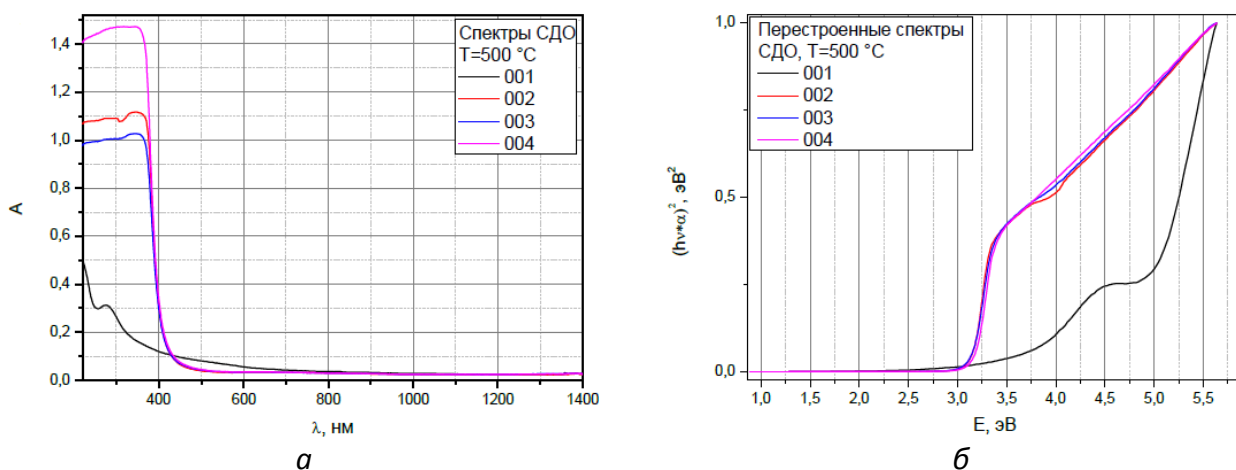


Рис.4. Исходные спектры СДО для образцов при  $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а) и перестроенные спектры СДО для определения  $E_g$  (б).

Важным параметром для фотокатализатора является оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$ . Для определения данной энергии были получены спектры УФ-вид СДО. Типичные полученные спектры приведены на рисунке 4 (а). Спектры представляют S-образные кривые с резким возрастанием поглощения в УФ-диапазоне. Для определения  $E_g$  спектры были перестроены и линейно аппроксимированы на участке перегиба, как описано в работе [4].

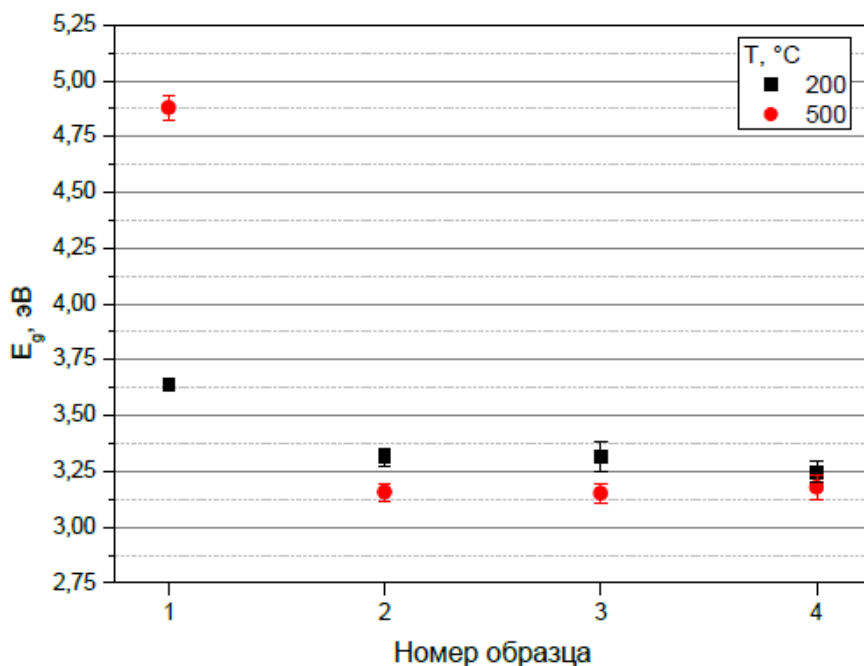
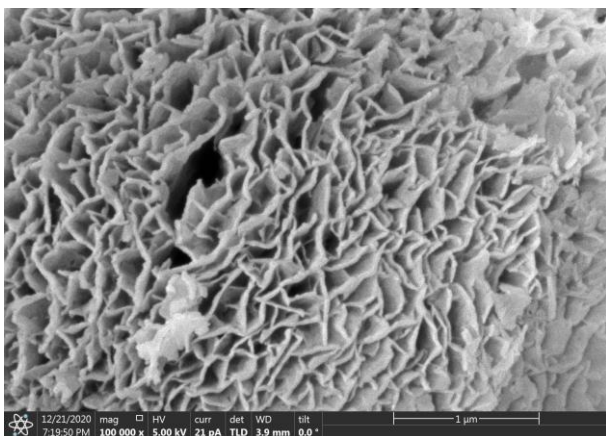
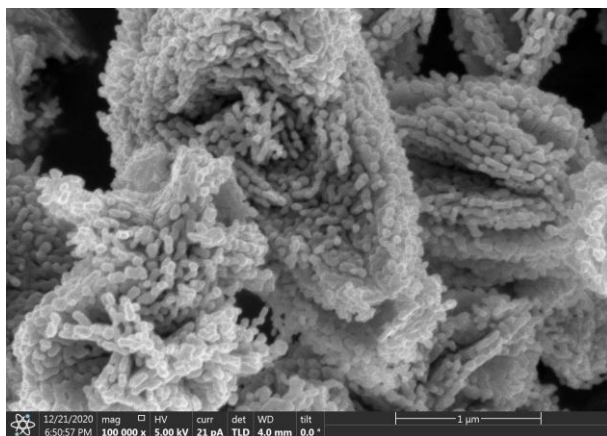


Рис.5. Рассчитанные параметры  $E_g$  для образцов после обжигов

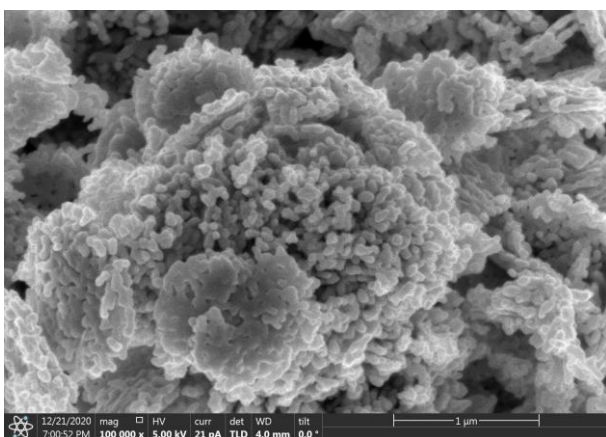
На рисунке 5 приведены рассчитанные параметры  $E_g$  для образцов после обжигов. Для образцов на основе ZnO (002-004)  $E_g$  составляет около 3,16 эВ. Полученные величины несколько меньше литературных значений для чистого ZnO (3,37 эВ). При возрастании температуры обжига происходит снижение ширины запрещенной зоны, это можно объяснить спеканием и разложением оставшихся анионов. При спекании происходит увеличение размеров частиц, что приводит к уменьшению  $E_g$ . У образца 001  $E_g$  значительно возрастает, потому что при разложении образуется MgO с высокой шириной запрещенной зоны. Однако, не полностью разложившийся карбонат уменьшает этот параметр относительно чистого MgO (7,8 эВ).



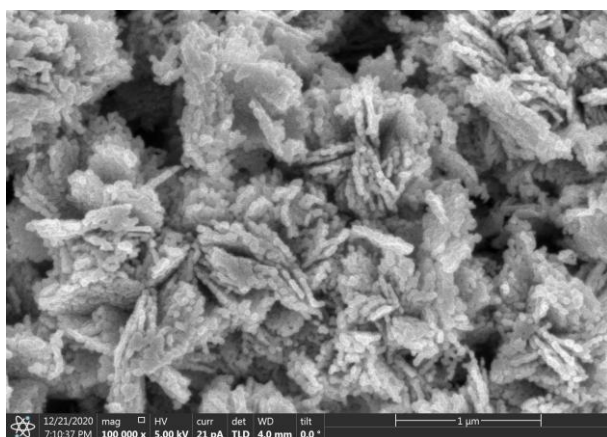
*a*



*б*



*в*



*г*

*Рис.6. Изображение СЭМ после обжига  $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$  001 (а), 002 (б), 003 (в), 004 (г).*

Для определения морфологии и размеров частиц использовали СЭМ, полученные изображения приведены на рисунке 6. Образец 001 представляет агрегаты пластинок толщиной 30-40 нм. Образцы 002-004 обладают похожей морфологией. Частицы имеют форму несколько вытянутого вдоль одной оси эллипсоида. Для данных образцов размер частиц лежит в диапазоне 40-70 нм, отличие размеров в этих трех образцах незначительное. Это коррелирует с рассчитанными  $E_g$ , которые приблизительно равны. Так же можно заявить, что все образцы являются наноматериалами.

Для подтверждения кристаллической структуры полученных наноматериалов, исследовали спектры комбинационного рассеяния света (см. рисунок 7). До обжига никакие пики не проявились для всех образцов (на рисунке 6 приведен спектр образца 004 для примера). После обжига при 500 °C образец 001 MgO остался преимущественно аморфным, поскольку никаких пиков в его спектре не проявилось. Однако образцы 002-004 показали схожие спектры, в которых присутствуют несколько интенсивных пиков. Самый интенсивный из них при  $435\text{ см}^{-1}$  свидетельствует, что кристаллическая структура веществ соответствует структурному типу вюрцита, которая характерна для оксидов цинка и магния. Остальные пики также подтверждают данный структурный тип. При допировании магнием происходит небольшое смещение пика около  $98\text{ см}^{-1}$  в сторону больших сдвигов. Положение пика составляет  $97,97, 98,38, 98,51\text{ см}^{-1}$  для 002, 003, 004 образцов, соответственно. Данный сдвиг согласуется с литературными данными, однако имеет несколько меньшее значение по сравнению с ними [5].

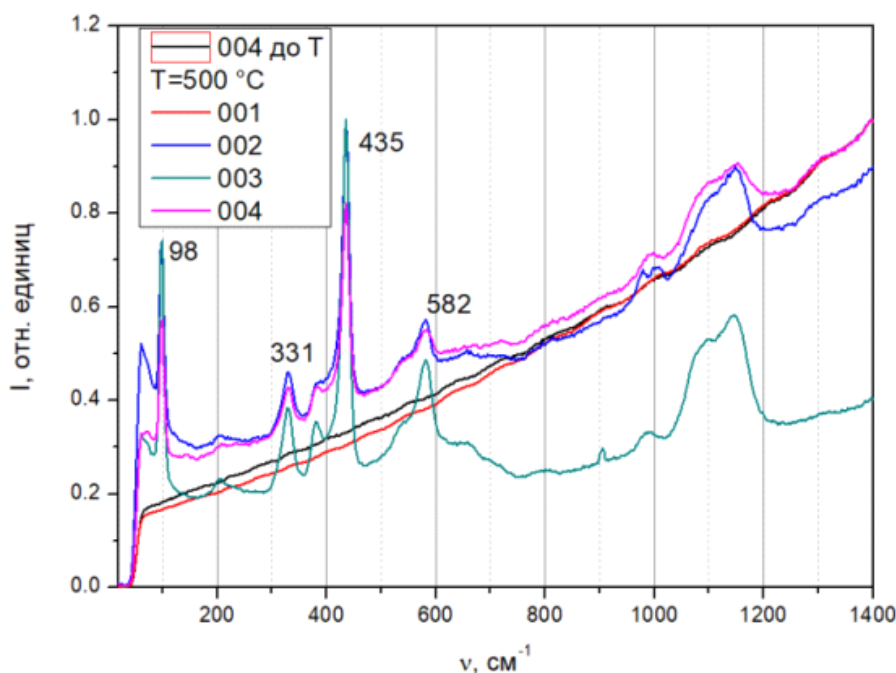


Рис.7. Спектры комбинационного рассеяния света для образца 004 до обжига и для всех образцов после обжига при 500 °С.

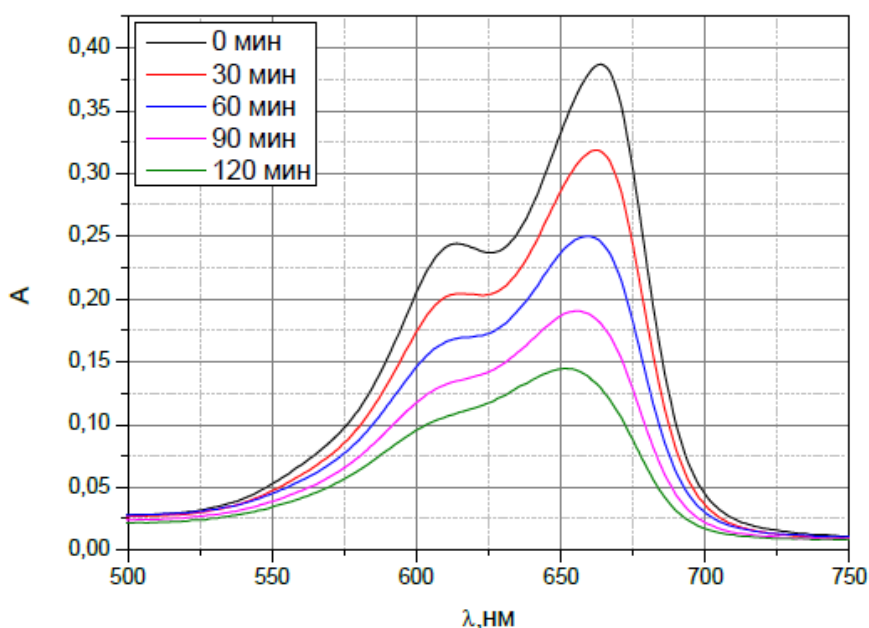


Рис.8. Спектры растворов МС при разном времени экспозиции для образца 003 после обжига при T=500 °С

Для изучения фотокаталитических свойств полученных образцов было проведено исследование разложения раствора МС при облучении УФ-светом. Концентрация МС 0,03 г/л, температура комнатная, объем раствора 100 мл, масса катализатора 100 мг. Время реакции 120 мин, с отбором пробы каждые 30 мин. Использовали лампу ДКБ-9, которая предварительно была включена 10 мин.

Все образцы на основе ZnO (002-004) показали фотокаталитическую активность. Типичные спектры МС в зависимости от времени разложения представлены на рисунке 8. Для определения концентрации МС использовали поглощение на длине волны 662 нм.

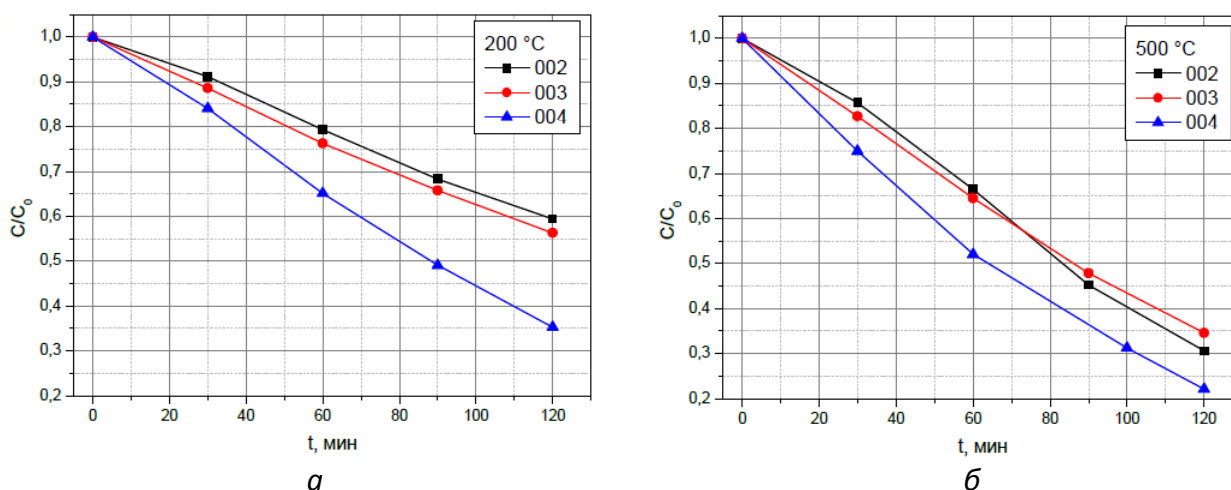


Рис.9. График изменения концентрации от времени разложения раствора МС образцами (002-004) при  $T=200\text{ °C}$  (а) и  $T=500\text{ °C}$  (б).

Используя полученные данные построили графики зависимости концентрации от времени разложения раствора МС (см. рисунок 9). Для количественного описания фотокаталитических свойств образцов производили линейную аппроксимацию данных зависимостей. Во всех приведенных случаях ошибка аппроксимации была незначительной, что говорит о протекании реакции нулевого порядка. Из аппроксимации были рассчитаны константы скорости для всех образцов. Полученные значения представлены в таблице 2.

Таблица 2. Константы скорости реакций

№	$k_{200}$ , моль/(л·с)· $10^{-7}$	$k_{500}$ , моль/(л·с)· $10^{-7}$
002	3,21	5,46
003	3,51	5,28
004	5,19	6,44

При сравнении констант скорости реакций наблюдается их возрастание при повышении температуры обжига. Наибольшими константами при обоих температурах обжига обладает образец 004, полученный с добавлением ПАВ. Вероятно, это связано с большей площадью поверхности, по сравнению с другими образцами.

### Выводы, заключение, перспективы

- Методом соосаждения получили нанокристаллические порошки  $ZnO$  и  $Mg_{0,1}Zn_{0,9}O$ , которые могут быть использованы для фотокаталитического разложения органических соединений.
- Средний размер частиц по данным СЭМ составляет от 30 до 70 нм.
- Была рассчитана ширина запрещенной зоны для всех образцов, которая составила 3,16 эВ после обжига при 500 °C.
- Наилучшие фотокаталитические свойства при разложении МС показали образцы после обжига при 500 °C. При данной температуре происходит образование оксидов металлов с следовым содержанием примесных ионов, что было подтверждено ИК-спектроскопией и термогравиметрией.
- Методом комбинационного рассеяния света подтверждена кристаллическая структура фотокатализаторов, которая соответствует структурному типу вюрцита.
- Добавление ПАВ (Fairy) при осаждении привела к наилучшим фотокаталитическим свойствам.



- Наибольшая константа скорости реакции, определенная с помощью метода спектрофотометрии растворов МС, наблюдалась для  $Mg_{0,1}Zn_{0,9}O$ , полученного с использованием ПАВ, которая составила  $6,44 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с).

*Перспективы.* Используя различные ПАВ известного состава, планируем получить фотокатализаторы с улучшенными свойствами. Благодаря разработанной методике фотокаталитического разложения МС появилась возможность количественного сравнения фотокаталитических свойств различных материалов.

#### **Список цитированных источников**

1. Synthesis of ZnO nanoparticles by co-precipitation method for solar driven photodegradation of Congo red dye at different pH, Rania E. Adama, Gallia Pozinab, Magnus Willandera, Omer Nura, Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications 32, (2018), 11–18.
2. Photocatalytic properties for different metal-oxide nanomaterials, Rania E. Adam, Elfatih Mustafa, S. Elhag, O. Nur, M. Willander, SPIE 10919, (2019), 1091925-1.
3. Pure and Mg-doped self-assembled ZnO nano-particles for the enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, N. Clament Sagaya Selvam, S. Narayanan, L. John Kennedy, J. Judith Vijaya, Journal of Environmental Sciences 25(10), (2013), 2157–2167.
4. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra, Patrycja Makuła, Michał Pacia, and Wojciech Macyk, American Chemical Society 9 (23), (2018), 6814–6817.
5. Structure and Raman scattering of Mg-doped ZnO nanoparticles prepared by sol–gel method, Zhong-Yu Jiang, Ke-Rong Zhu, Zhong-Qing Lin, Shao-Wei Jin, Guang Li, Rare Metals, (2015).