

Получение фотокатализаторов ZnO с добавлением SDS или н-пентанола для разложения органических веществ

Работу выполнил ученик:

Давиденко Николай Константинович

Лицей №1537

11 класс, г. Москва

Научный руководитель:

Клименко Алексей Алексеевич

Инженер ИНМЭ РАН

Оглавление

1.	Введение.....	3
2.	Экспериментальная часть и обсуждение результатов.....	6
	Использование в качестве ПАВ SDS.....	7
	Использование в качестве ПАВ н-пентанола.....	36
3.	Выводы.....	44
4.	Список цитированной литературы.....	46

1. Введение

Органические красители являются важными компонентами, используемыми в текстильной, косметической, фармакологической индустрии. Водные сливы отходов с соответствующих производств загрязнены используемыми красителями, которые, в некоторых случаях, могут быть токсичными и канцерогенными. Утилизация таких соединений является важной задачей для сохранения окружающей среды и чистой воды. Другие органические соединения также могут обладать значительными ядовитыми свойствами и их тоже необходимо должным образом утилизировать без ущерба для экологии [1-3].

Одним из способов утилизации органических соединений является фотокатализ. Он имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами. Так, разложение соединений происходит до простых продуктов, соответствующих жесткому окислению (CO_2 , H_2O и др.), разложение может происходить без использования дополнительных источников энергии за счет прямого облучения солнечным светом, фотокатализаторы могут иметь низкую стоимость. В настоящее время исследования научного сообщества направлены на поиск лучших фотокатализаторов и изучение их свойств, а также параметров влияющих на итоговые свойства материалов.

Оксид цинка обладает подходящими свойствами для использования в качестве фотокатализатора. Данное вещество является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 3,37 эВ, обладает высокой энергией связи экситона 60 мэВ [4]. ZnO является перспективным фотокатализатором, показывающим высокую активность, низкую токсичность, легко синтезируется, обладает высокой термической стабильностью, хорошей химической и механической устойчивостью, а также низкой ценой производства.

Морфология получаемого материала сильно влияет на фотокаталитические свойства [5]. Структура, размер, распределение по размерам и морфология ZnO сильно зависят от способа получения и экспериментальных условий. Все указанные параметры влияют на функциональные свойства материала. Одним из способов позволяющих изменять морфологию, размер частиц и другие параметры является синтез в растворах с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) [6]. Такие вещества могут формировать мицеллы в растворах и адсорбироваться на поверхности частиц. Мицеллы могут выступать в качестве нанореакторов, которые при заполнении материалом приводят к образованию частиц с заданной морфологией. Так, существуют сферические, цилиндрические и плоские виды мицелл и, соответственно, возможно получение наночастиц с такой же морфологией. Разнообразие ПАВ и методов синтеза (растворный,

гидротермальный, сольвотермальный, ультразвуковой и др.) позволяют получать огромный спектр порошковых наноматериалов [6].

Одним из самых распространенных веществ, которые используются для исследований фотокаталитических свойств является метиленовый синий [7-9].

Получение фотокатализаторов ZnO с использованием при синтезе различных ПАВ является актуальной проблемой и активно исследуется. Так, в работе [10], авторы использовали SDS (додецилсульфат натрия) и PVA (поливиниловый спирт) в качестве ПАВ при водном синтезе ZnO. Раствор нитрата цинка в данной работе в смеси с ПАВ взаимодействовал с раствором щелочи. Полученные образцы фотокатализаторов показали лучшие функциональные свойства по отношению к азокрасителю (RR141) в сравнении с оксидом цинка, полученным без добавления ПАВ, а также коммерчески доступными ZnO (Merck) и TiO₂ (Degussa P25). В работе приведены данные, которые не позволяют однозначно интерпретировать результаты или воспроизвести их. Исследований, в которых авторы использовали SDS в качестве ПАВ при синтезе оксида цинка для использования в качестве фотокатализатора немного, а также они имеют несистемный характер. Использование при синтезе в качестве ПАВ n-пентанола (n-PnOH) не было описано ранее в литературе, что представляет интерес для изучения его влияния на фотокаталитические свойства ZnO.

В связи с вышесказанным **целью** данной работы являлся водный синтез нанопорошков ZnO в присутствии SDS и n-PnOH для фотокаталитического разложения метиленового синего.

Для выполнения цели были поставлены следующие **задачи**:

- Получение из соли цинка (Zn(NO₃)₂·6H₂O) реакцией с щелочью в водном растворе с добавками SDS и PnOH осадков.
- Обжиг осадков для получения нанопорошков ZnO.
- Проведение фотокаталитического разложения водного раствора метиленового синего под УФ-излучением.
- Определение ширины запрещенной зоны нанопорошков с помощью методов спектроскопии диффузного отражения (СДО).
- Изучение состава методами ИК-Фурье спектроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофазового анализа и синхронного термогравиметрического анализа (СТА) с масс-спектрометрией выходящих газов.
- Исследование морфологии и размеров частиц полученных соединений методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

- Исследование кинетики реакций фотокаталитического разложения метиленового синего (МС) с помощью спектрофотометрии растворов МС. Расчет констант скорости реакции.

Материалы: нитрата цинка гексагидрат $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч.), нитрат аммония NH_4NO_3 (х.ч.), гидроксид натрия $NaOH$ (ч.д.а.), пентанол-1 ($PnOH$) (х.ч.), додецилсульфат натрия (SDS), фильтровальная бумага, метиленовый синий (х.ч.), дистиллированная вода, кварцевый песок, изопропанол ($iPrOH$) (х.ч.), этанол (95 %), $K_2Cr_2O_7$ (х.ч.), $EDTANa_2$ (х.ч.).

Оборудование: магнитная мешалка с подогревом, лабораторная посуда (бюретка, химические стаканы, воронка, шпатель, экстрактор Сокслета, обратный шариковый холодильник, агатовая ступка), штатив, лампа ДКБ-9 (мощность 9 Вт, лучистый поток: 1,0 Вт (длина волны максимума 253,7 нм), стекло увиолевое), водяной циркуляционный термостат, рН-метр, муфельная печь, синхронный термический анализатор (СТА) (диапазон температур 40-1200 °С) с масс-спектрометром выходящих газов, УФ-видимый спектрофотометр с интегрирующей сферой в диапазоне 220-1400 нм, ИК-Фурье спектрометр с НПВО в диапазоне 4000-400 cm^{-1} , ИК-Фурье рамановский спектрометр (лазер 1064 нм), рамановский конфокальный микроскоп (лазеры 532 и 785 нм), растровый электронный микроскоп (увеличение 1000-500000x) с рентгеноспектральным микроанализатором (РСМА), рентгеновский дифрактометр.

Методы исследования: спектроскопия диффузного отражения (СДО), УФ-видимая спектрофотометрия, ИК-Фурье спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), термогравиметрия (ТГ), синхронный термический анализ (СТА) с масс-спектрометром выходящих газов, растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА).

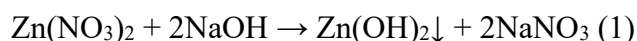
2. Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Все синтезы проводили на магнитной мешалке ($v = 1000$ об./мин) при комнатной температуре $T=25$ °С.

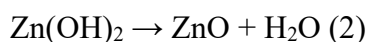
Навески из $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и NaOH растворили в воде, получили растворы 800 мл 0,1 М и 160 мл 1 М, соответственно. Для синтеза в присутствии SDS и PnOH добавляли их в оба раствора для поддержания постоянной концентрации (SDS 0, 4, 8, 12, 16, 32 мМ; PnOH 32 и 200 мМ). Раствором щелочи заполнили бюретку, рН-метр опустили в раствор нитрата цинка и титровали при интенсивном, непрерывном перемешивании с контролем рН до достижения значения 10,0. Титрование длилось приблизительно 30 мин. Полученные суспензии оставляли при непрерывном перемешивании на 1 час до получения молочно-белой жидкости.

При добавлении раствора щелочи происходили следующие реакции.

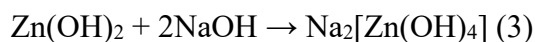
Образование гидроксида цинка из нитрата цинка и щелочи:



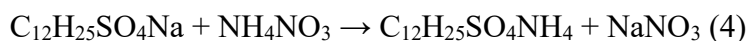
После образования гидроксида цинка при его старении, раствор белеет, это связано с разложением гидроксида цинка и получением оксида:



Контроль рН осуществляли с целью предотвращения растворения гидроксида цинка в избытке щелочи по реакции:

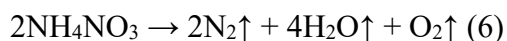
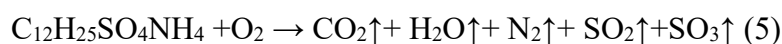


Спустя час образцы отстаивали, растворы декантировали и фильтровали через бумажный фильтр. Несколько раз промывали дистиллированной водой. Затем три раза промывали раствором нитрата аммония (0,1 М) для лучшего удаления ионов натрия, а потом снова водой. Осадки высушивали при комнатной температуре.



Данная реакция (4) происходит из-за того что додецилсульфат анионы находятся на поверхности осадка, а катионы натрия в растворе, все приведенные вещества являются сильными электролитами, при добавлении нитрата аммония, ионы натрия замещаются ионами аммония, значит при сливании раствора концентрация ионы натрия уменьшается.

Далее полученные порошки подвергали обжигу при различных температурах. При этом происходило разложение остатка гидроксида цинка (2) и нитрата аммония (6), а так же додецилсульфата аммония (5).



Использование в качестве ПАВ SDS

Выбор SDS в качестве ПАВ обусловлен, во-первых, его доступностью и низкой ценой. Во-вторых, SDS склонен к образованию мицелл в водном растворе. Образующиеся мицеллы могут выступать в качестве нанореакторов ограничивающих рост частиц и задающие их морфологию. Критическая концентрация мицелообразования для SDS в воде составляет 8,1 мМ [11]. Данное значение было использовано, как ориентировочное при синтезе. Критическая концентрация может снижаться в присутствии осаждаемых частиц, что связано с адсорбцией молекул ПАВ на поверхности.

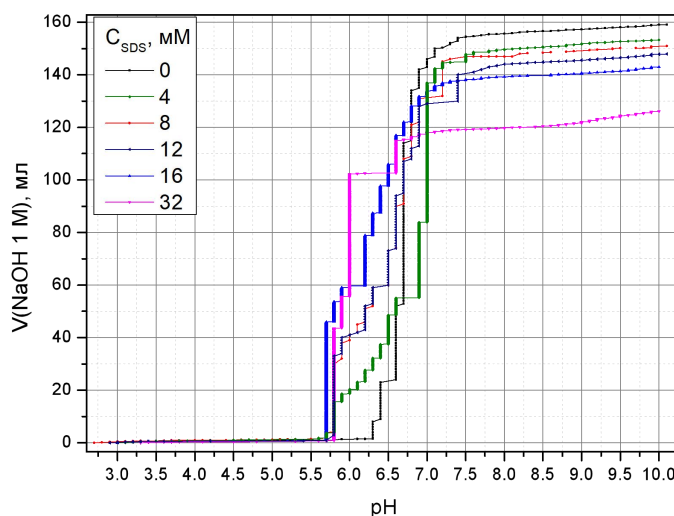


Рисунок 1 – pH-метрия в процессе синтеза с различными концентрациями SDS.

Графики зависимости pH от времени (см. рисунок 1) представляют собой S-образные кривые с плато в районе 7-10 pH и перегибом при 5,7-7 pH. Видим отклонение кривых для образцов с добавлением SDS от кривой исходного образца, полученного без добавления ПАВ. При увеличении концентрации SDS, уровень плато понижается, наблюдается снижение требуемых объемов щелочи, необходимых для достижения pH 10 раствора. Без добавления SDS необходимый объем щелочи составил 160 мл, что соответствует количеству, необходимому по реакции. Так, для образца с 32 мМ концентрацией SDS снижение объема гидроксида натрия составило 21,2 % от теоретического. При добавлении SDS образуются мицеллы, которые инкапсулируют растворы NaOH и Zn(NO₃)₂, и это приводит к снижению объемов щелочи, необходимых для достижения заданного уровня pH и отклонению от стехиометрического количества щелочи. Из-за того, что требуемый объем щелочи не был достигнут, вероятно, в осадок выпала основная соль гидроксонитрат цинка.

При увеличении концентрации SDS происходило увеличение времени седиментации и промывки в связи с образованием плоских тонких частиц (см. рисунок 2). Осадок имел

однородный оттенок и при осаждении не образовывал видимых агломератов. После высушивания порошки проявляли различную склонность к смачиванию водой. Образец без добавления SDS обладал гидрофильными свойствами и быстро диспергировался в воде. Однако добавка SDS приводит к гидрофобным свойствам порошков и при самой высокой концентрации 32 мМ порошки диспергировать в воде не удалось. Это связано с адсорбцией ПАВ на поверхности частиц. В дальнейшем с целью удаления ПАВ и повышения гидрофильности поверхности частиц проводили обжиг полученных осадков.

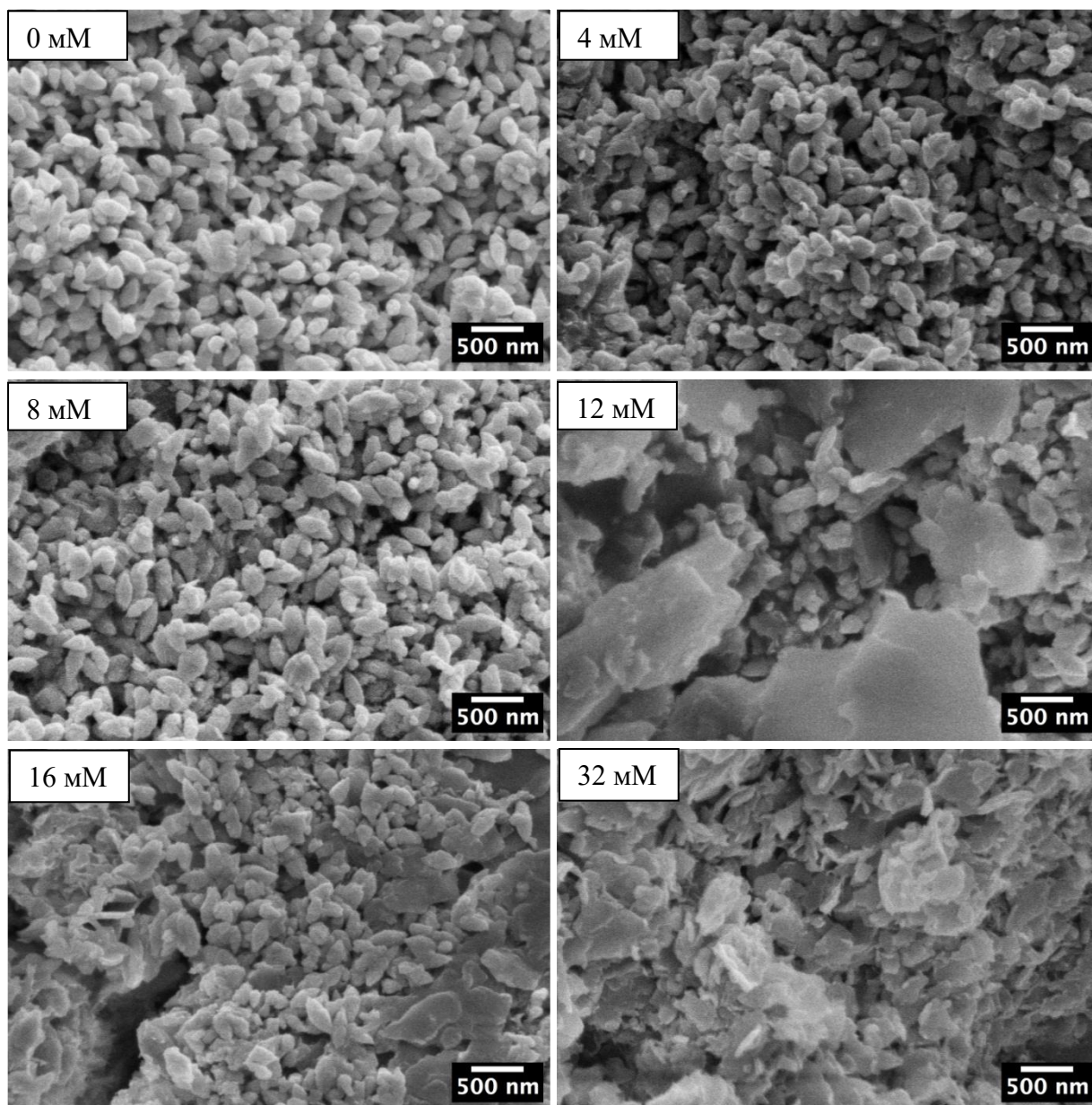


Рисунок 2 – Микрофотографии РЭМ исходных образцов, полученных с различной концентрацией SDS.

На рисунке 2 приведены микрофотографии РЭМ образцов с различной концентрацией SDS до обжига. Для образцов с концентрациями 0, 4, 8 мМ SDS преобладают частицы с

формой вытянутых вдоль одной оси эллипсоидов. В образцах с концентрациями 12 и 16 мМ SDS содержатся пластинки и эллипсоиды, а при 32 мМ в образце обнаружены преимущественно пластинки.

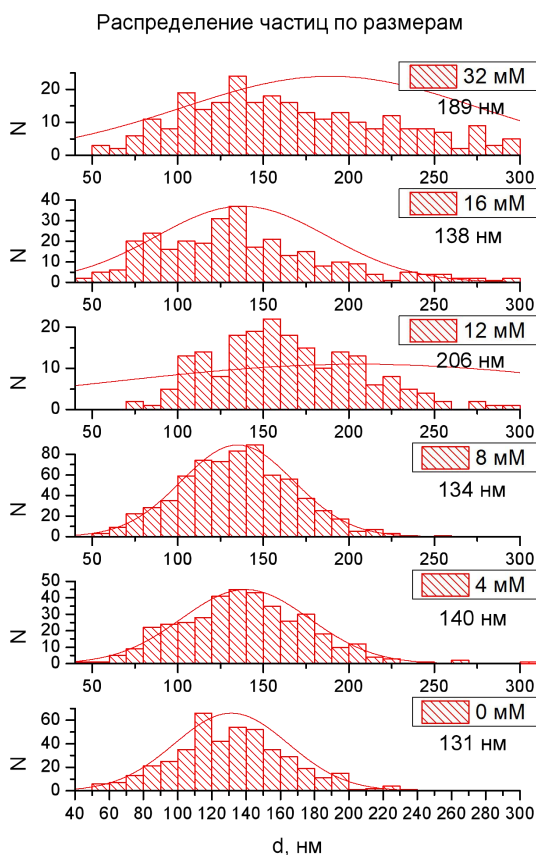
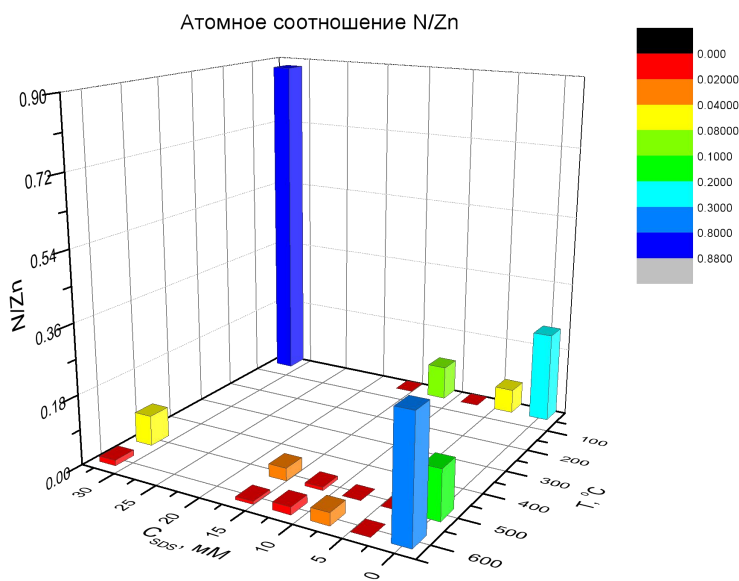
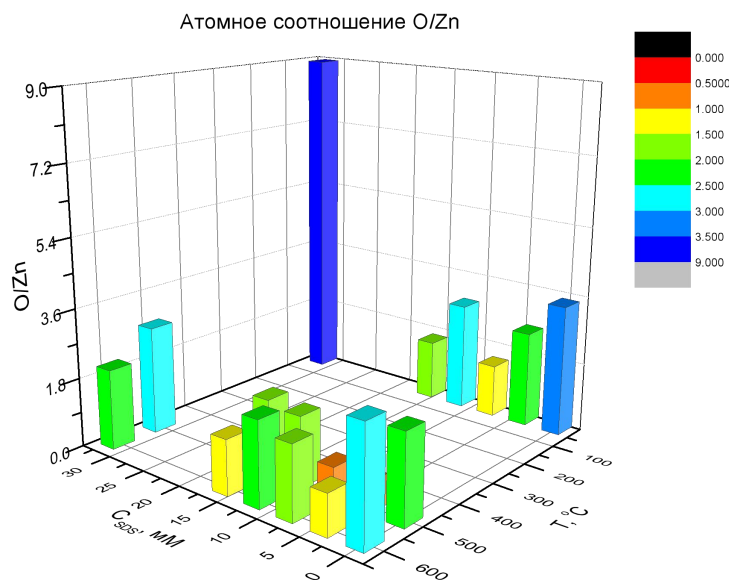
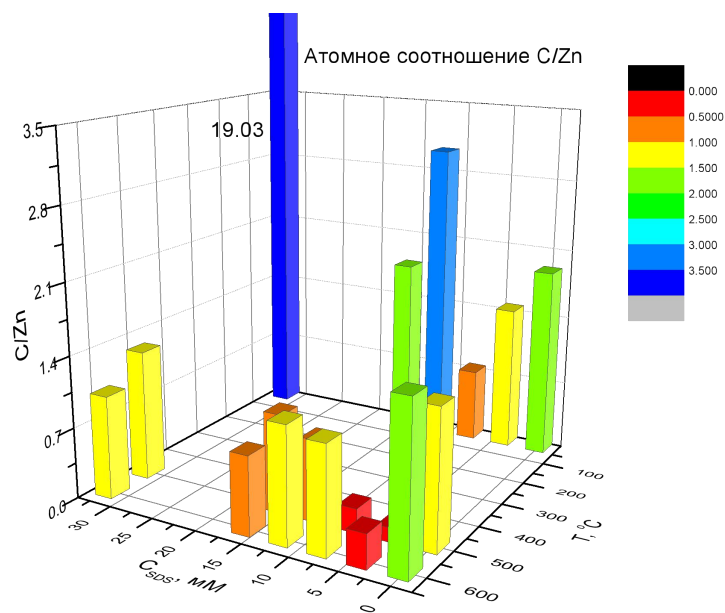


Рисунок 3 – Распределение частиц по размерам, построенное по результатам РЭМ, для исходных образцов с различной концентрацией SDS и значения средних размеров частиц.

По микрофотографиям был проведен анализ и построены распределения частиц по размерам для исходных образцов, полученных при различной концентрации SDS (рисунок 3). Распределения были построены по результатам измерения не менее 200 частиц. На рисунке 3 указаны средние размеры, которые составили от 131 до 206 нм. При высоких концентрациях SDS наблюдается увеличение размеров частиц и дисперсии по размерам.



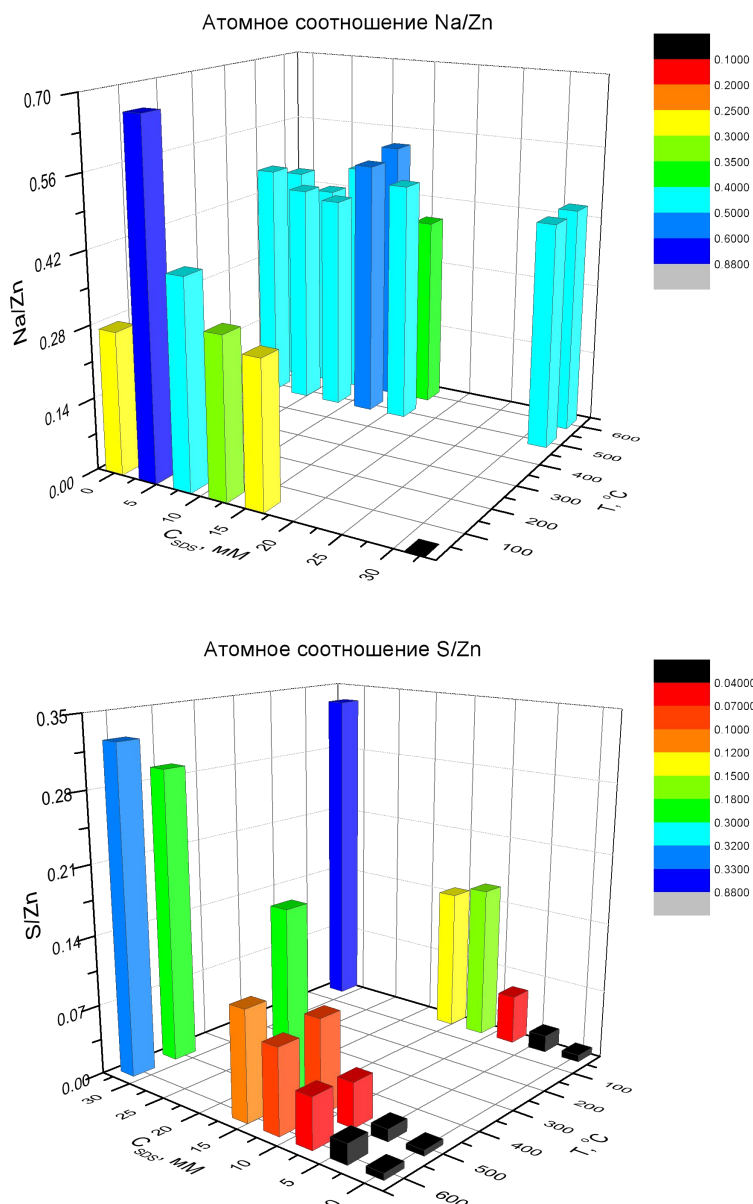


Рисунок 4 – Относительное содержание элементов C/Zn, O/Zn, N/Zn, Na/Zn и S/Zn, полученное в результате анализа PCMA в зависимости от концентрации SDS и температуры обжига.

Для элементного анализа провели исследование PCMA образцов до и после обжига, синтезированных при различных концентрациях SDS. По полученным данным были построены трехмерные графики атомных соотношений в зависимости от температуры обжига и концентрации SDS (см. рисунок 4). По атомному соотношению C/Zn видим, что при увеличении концентрации SDS происходит возрастание содержания углерода, а при увеличении температуры обжига его уменьшение. При нагревании происходит разложение SDS и окисление углерода с образованием газообразного CO₂.

Относительное содержание O/Zn для большей части образцов лежит в пределах 1-3. В исходном образце при 32 мМ SDS содержание кислорода высокое и составляет 9. При синтезе образуются мицеллы, которые содержат нитрат цинка, который приводит к повышенному содержанию кислорода в образце. Во время обжига нитрат разлагается, поэтому уменьшается содержание кислорода в образце.

Содержание атомов азота максимально в исходном образце 32 мМ SDS. Это также связано с образованием мицелл во время синтеза и инкапсуляцией нитрата цинка в них. После обжига содержание азота становится следовым.

Отношение Na/Zn для большей части образцов лежит в пределах 0,25-0,65 и не зависит от концентрации SDS и температуры обжига. Для образца 32 мМ SDS содержание Na у исходного образца нулевое, а при обжиге резко возрастает, т.к. для исходного образца в пики Na спектре имеют низкую интенсивность и аппроксимируются с большой погрешностью, а после обжига относительная интенсивность Na увеличивается за счет удаления O, N, S из образца в виде летучих соединений.

Сера отсутствует в образце с 0 мМ концентрацией SDS. При увеличении концентрации SDS отношение S/Zn увеличивается. При обжиге образцов содержание серы остается на одном уровне. По-видимому, температуры обжига в 600°C недостаточно для полного удаления серы.

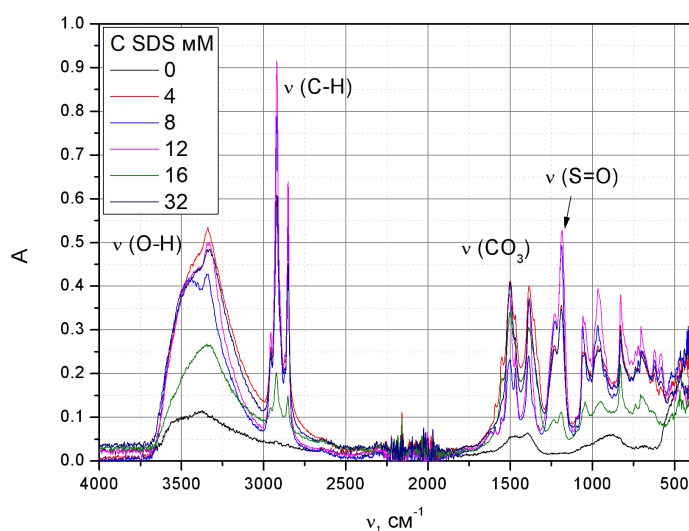


Рисунок 5 – ИК спектры для исходных осадков, полученных при различных концентрациях SDS.

Для определения состава образцов был использован метод ИК-Фурье спектроскопии. По данным анализа выявили наличие характеристичных пиков. Для исходного образца с нулевой концентрацией SDS были обнаружены пики колебаний ν(O-H) (3700-3000 см⁻¹) и

$\nu(\text{CO}_3)$ (1500 cm^{-1}), а для образцов с SDS – еще $\nu(\text{C-H})$ ($3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$) и $\nu(\text{S=O})$ ($1290\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$) (cm^{-1} (см. рисунок 5). Карбонат анионы могут попадать в образец при контакте щелочи и ее растворов с атмосферным углекислым газом.

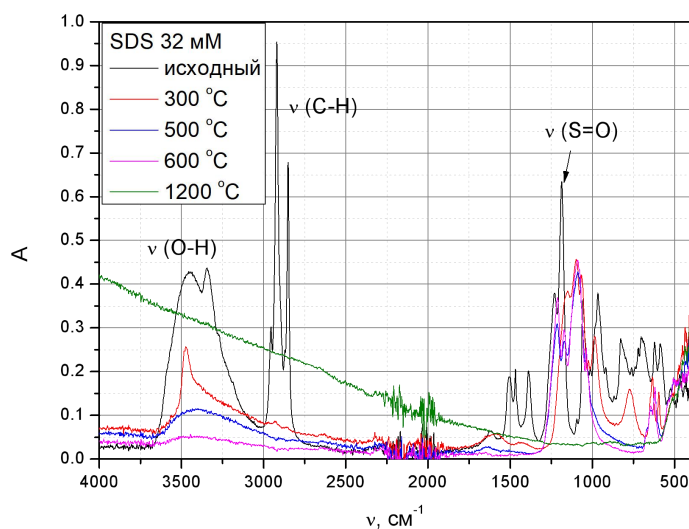
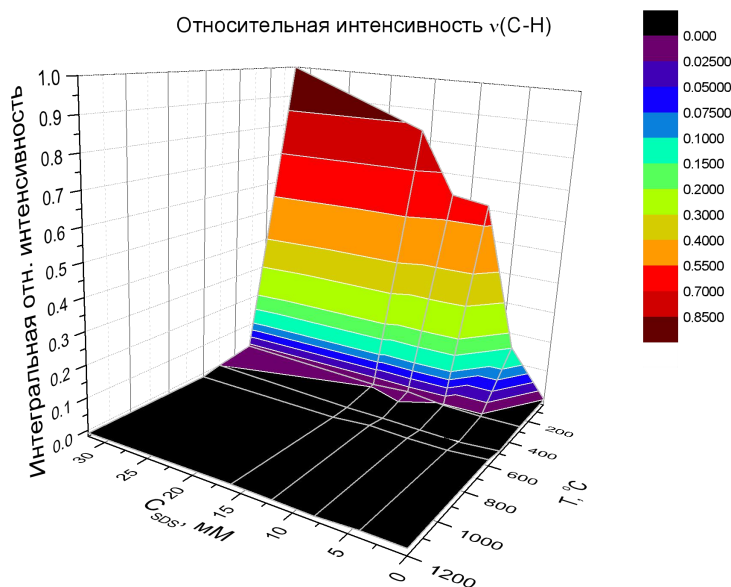


Рисунок 6 – ИК спектры образцов, полученных при концентрации SDS 32 мМ до и после обжига при различных температурах.

На рисунке 6 приведены спектры образца с концентрацией SDS 32 мМ. Согласно данным спектров, при повышении температуры обжига снижается интенсивность пиков. Данные изменения происходят и в остальных образцах. После обжига при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ все пики отсутствуют. Судя по полученным данным, образуется чистый оксид цинка, без колебаний примесных групп.



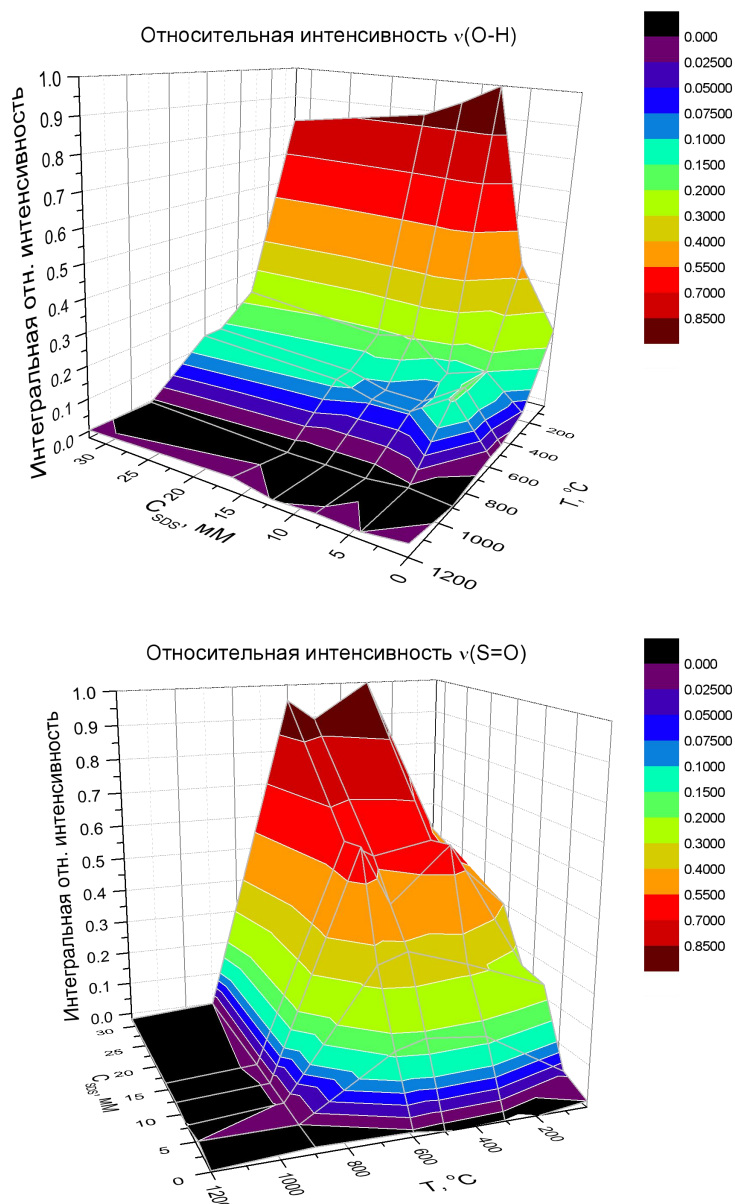


Рисунок 7 – Зависимости относительной интегральной интенсивности пиков колебаний $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{O-H})$ и $\nu(\text{S=O})$ в синтезе с использованием в качестве ПАВ SDS.

Чтобы проследить изменение состава образцов рассчитали интенсивность пиков, путем их интегрирования. Построили графики зависимости относительной интегральной интенсивности от концентрации SDS и температуры обжига (см. рисунок 7). Содержание CH в образцах повышается с увеличением концентрации SDS, максимальное значение наблюдается для исходного образца 32 мМ SDS. Характерные для этой группы пики практически полностью пропадают при обжиге 300 °С.

При увеличении концентрации SDS интенсивность OH-групп возрастает (см. рисунок 7), возможно, это происходит из-за наличия воды в структуре и большего содержания гидроксида. Образующиеся при синтезе мицеллы могут приводить к большему

содержанию воды в образцах. При увеличении температуры обжига, интенсивность пика снижается, это связано с разложением гидроксида цинка и удалением воды. Полностью ОН-группы удаляются при температуре выше 900 °С.

Исходные пики ν (S=O) узкие, в виде дублета (см. рисунок 7), что дает низкую интегральную интенсивность, а после обжигов при температурах 300, 500, 600 °С пик становится мультиплетным с большей шириной, интегральная интенсивность этих пиков сначала возрастает при переходе к 300°С, а затем остается неизменной до 600 °С. Полученные данные согласуются с данными PCMA, сера в диапазоне 300-600 °С не удаляется. Для образцов с концентрацией SDS 0 мМ пики не наблюдаются, так как серосодержащих примесей в образце нет. При обжиге 900°С пик ν (S=O) исчезает, сера полностью удаляется.

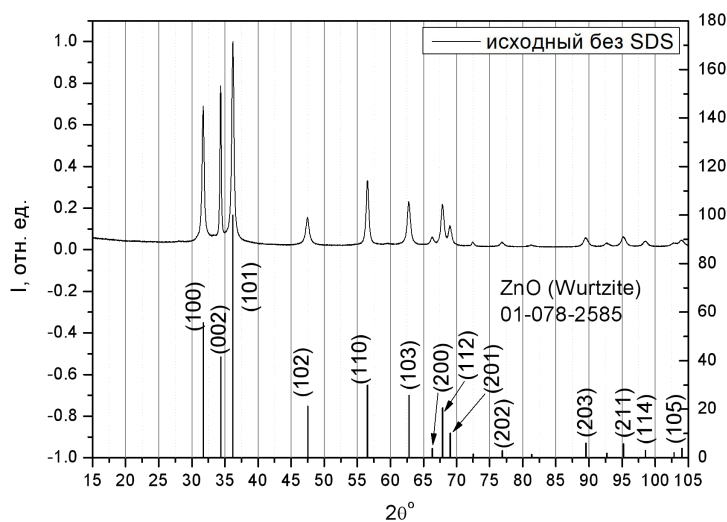


Рисунок 8 – Рентгенограмма исходного порошка полученного без добавления SDS.

На рисунке 8 представлена рентгенограмма для исходного порошка синтезированного без добавления ПАВ. Положение пиков соответствует кристаллическому ZnO со структурой вюрцита (карточка базы данных приведена на рисунке 8). Однако, как видно на примере первых рефлексов (100), (002) и (101), относительная интенсивность не соответствует приведенной карточке. Это может быть связано с неоднородным ростом частиц вдоль различных кристаллографических направлений.

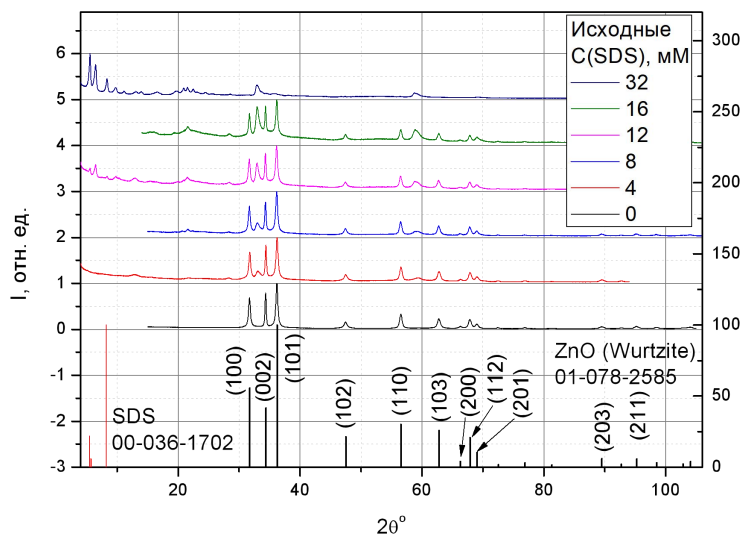


Рисунок 9 – Рентгенограмма исходных порошков при различной концентрации SDS.

На рисунке 9 представлена рентгенограмма для исходных порошков, синтезированных при различной концентрации SDS. Во всех образцах, кроме 32 мМ, присутствуют пики, положение которых соответствует кристаллическому ZnO со структурой вюрцита. В образцах с концентрацией SDS 12 и 32 мМ появляются пики при низких углах, что, видимо, связано с наличием фазы SDS. Красные рефлексы наиболее подходящей карточки (00-036-1702 SDS) можно видеть на рисунке 9 внизу. Однозначного совпадения между экспериментально полученными рентгенограммами с базой данных в данном случае не наблюдается, однако, подобные пики при низких углах свойственны органическим соединениям с высокими межплоскостными расстояниями.

При наибольшей концентрации 32 мМ SDS образец не содержит характерные для ZnO пики. При увеличении концентрации SDS в рентгенограмме возникают новые пики, наиболее интенсивные из которых имеют положение 33° и 59° , что связано с образованием новой не имеющейся в базе данных фазы. Наиболее подходящие фазы, выявленные при поиске, соответствуют $Zn_{12}(CO_3)_3(SO_4)(OH)_{16}$ (номер карточки 00-046-1431) и $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$ (номер карточки 00-024-1460). Данные вещества имеют моноклинную структуру и несколько близких рефлексов на указанных углах, что дает в итоге два относительно широких пика. В полученных образцах могут присутствовать смесь двух указанных фаз. Вероятно, в ходе синтеза образуются нестехиометрические соединения и его рефлексы имеют схожее расположение и интенсивность, что проявляется в неполном описании рентгенограммы. Может происходить замещение ионов в указанных структурах, что также приводит к смещению рефлексов и изменению их относительной интенсивности.

Карбонат анионы могут образоваться при контакте щелочи и щелочных растворов с атмосферным углекислым газом и в некотором количестве присутствуют в осадке.

На рисунке 10 представлены рентгенограммы для образцов, полученных без использования ПАВ при синтезе при различной температуре обжига. Пики при увеличении температуры обжига не меняют своего положения и полностью описываются рефлексами характерными для ZnO структуры вюрцита. Пики при (100) и (200) претерпевают изменение относительной интенсивности. Для исходного порошка, интенсивности рефлексов имеют отклонение от теоретического. Обжиг при температуре 600 °C приводит к совпадению относительной интенсивности пиков с теоретической. Это связано с рекристаллизацией порошков, которая приводит к образованию кристаллитов с более однородной структурой без наличия выраженной анизотропии формы.

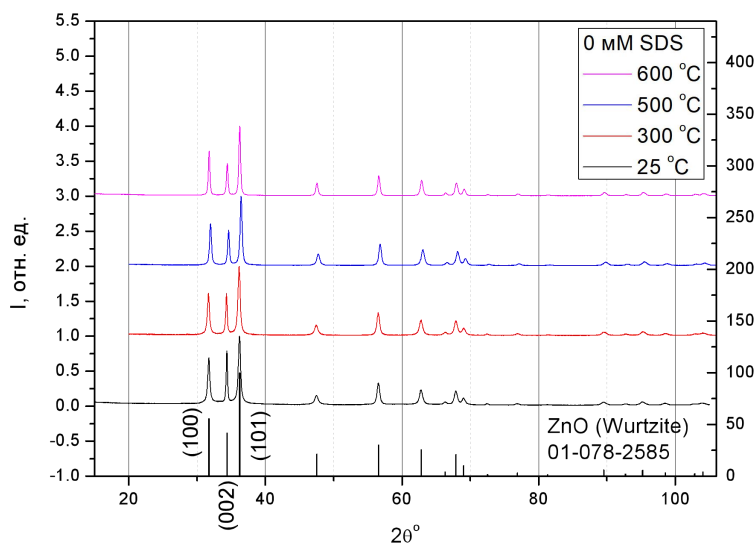


Рисунок 10 – Рентгенограмма образцов, полученных без SDS, после обжига при различной температуре.

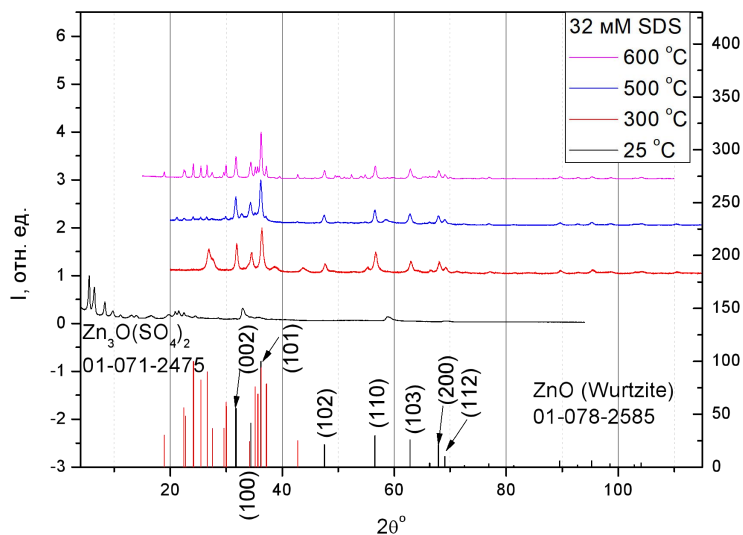


Рисунок 11 – Рентгенограмма образцов, полученных при концентрации 32 мМ SDS, после обжига при различной температуре.

При обжиге образца полученного при 32 мМ SDS при всех используемых температурах происходит образование кристаллического ZnO со структурой вюрцита (см. рисунок 11). При наибольшей температуре происходит образование фазы оксосulfата цинка $Zn_3O(SO_4)_2$ (карточка 01-071-2475). При промежуточных температурах описать пики не относящиеся к ZnO структуры вюрцита не удалось. SDS разлагается при нагревании и отдает сульфат цинку с образованием оксосulfата цинка стойкого при 600 °C. Для образцов, полученных при других концентрациях SDS также при наибольшей температуре наблюдается образование оксосulfата цинка.

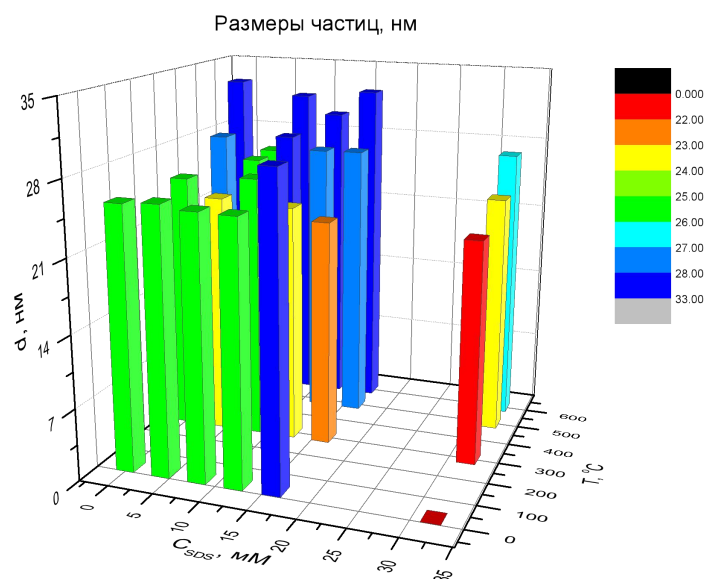


Рисунок 12 – Зависимость размеров кристаллитов от концентрации SDS и температуры обжига, рассчитанные по пику дифракции (100) по формуле Дебая-Шеррера.

Из рентгенограмм с помощью формулы Дебая-Шеррера ($d = k \cdot \lambda / \text{FWHM} \cdot \cos\theta$, где $k = 0,9$, $\lambda = 0,1542$ нм, FWHM – ширина на полувысоте, θ – угол дифракции) рассчитали размер кристаллитов. Использовали пик соответствующий кристаллографической плоскости (100). Получили размеры кристаллитов для образцов при различной концентрации SDS и температурах обжига. Полученная диаграмма размеров приведена на рисунке 12. Для всех образцов, кроме исходного 32 мМ SDS (у образца отсутствует фаза оксида цинка), размеры кристаллитов лежат в узком диапазоне от 22-33 нм, что значительно меньше определенного по РЭМ размера частиц (более 100 нм). Частицы могут содержать в своем составе несколько кристаллитов, что в итоге приводит к большему наблюдаемому размеру.

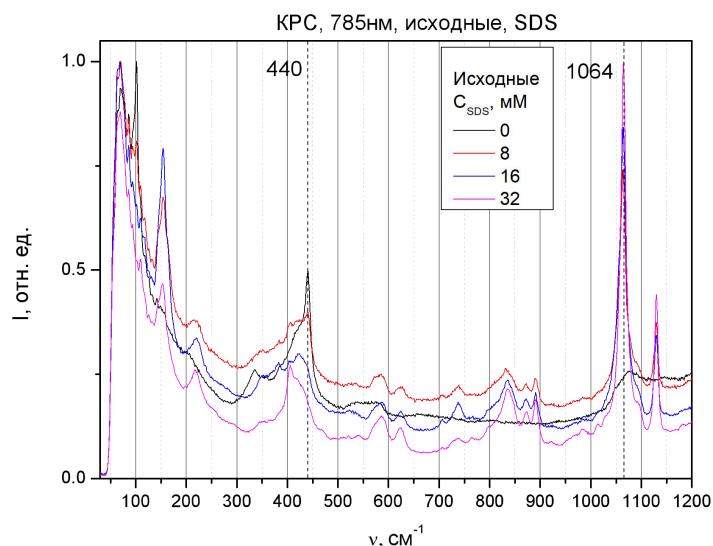


Рисунок 13 – Спектры КРС на 785 нм для исходных образцов, полученных при различной концентрации SDS.

Построили спектры комбинационного рассеяния света для исходных образцов (см. рисунок 13). Узкие пики (100 и 440 см⁻¹) в спектрах указывают на кристаллическую структуру образцов. Полученные данные позволяют нам определить тип кристаллической решетки, полученных порошков. Так, интенсивный пик при 440 см⁻¹ соответствуют структуре вюрцита для ZnO. Данные согласуются с рентгеновской дифракцией, которая указала на наличие фазы ZnO со структурой вюрцита в образцах. Также в спектре при добавлении SDS появляются пики, относительно образца без добавки ПАВ, что указывает на наличие в порошках SDS (пик при 1064 см⁻¹ и другие).

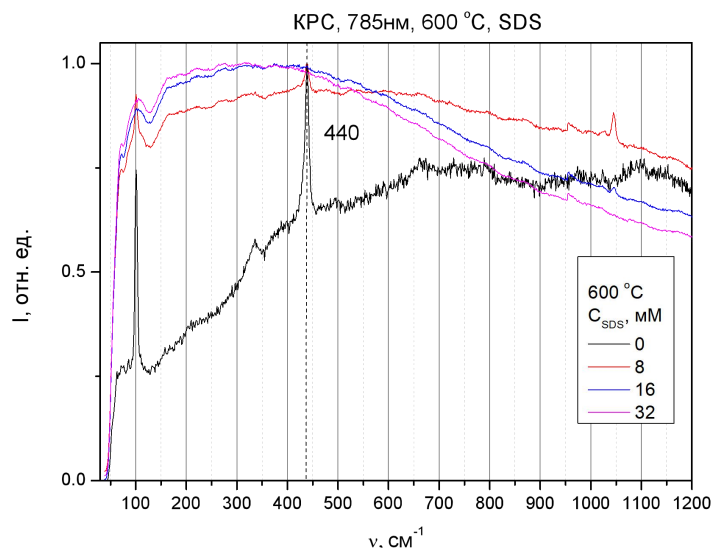


Рисунок 14 – Спектры КРС на 785 нм для образцов после обжига при 600 °С 6 ч, полученных при различной концентрации SDS.

Были получены спектры КРС для образцов после обжига 600 °С (см. рисунок 14). После обжига образцы становятся сильнолюминесцирующими, но кристаллическая структура не изменяется (для образцов 0 и 8 мМ SDS), так как пики, соответствующие структуре вюрцита сохранились. При анализе образцов 16 и 32 мМ SDS исследовать пики комбинационного рассеяния света не удалось из-за сильной люминесценции, скрывающей их.

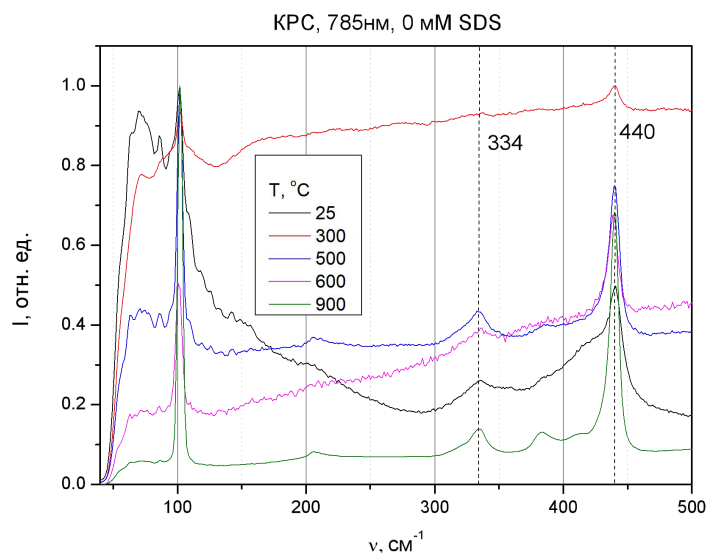


Рисунок 15 – Спектры КРС на 785 нм для образцов после обжига при различной температуре, полученных при концентрации SDS 0 мМ.

Для образца с 0 мМ SDS построили спектры КРС после обжига при разной температуре (см. рисунок 15). Обжиг при 300 °С приводит к значительному увеличению

люминесценции образцов. Интенсивность люминесценции после обжига при более высоких температурах уменьшается. При всех температурах обжига проявляются пики ZnO со структурой вюрцита, соотношение пик/фон при наибольшей температуре обжига максимально.

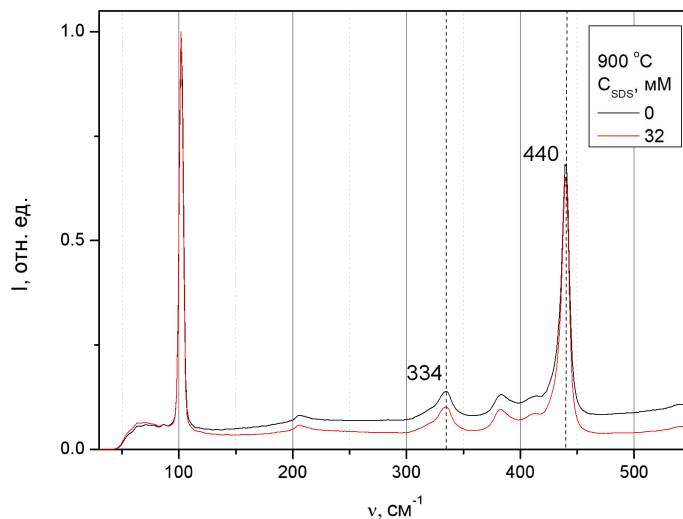
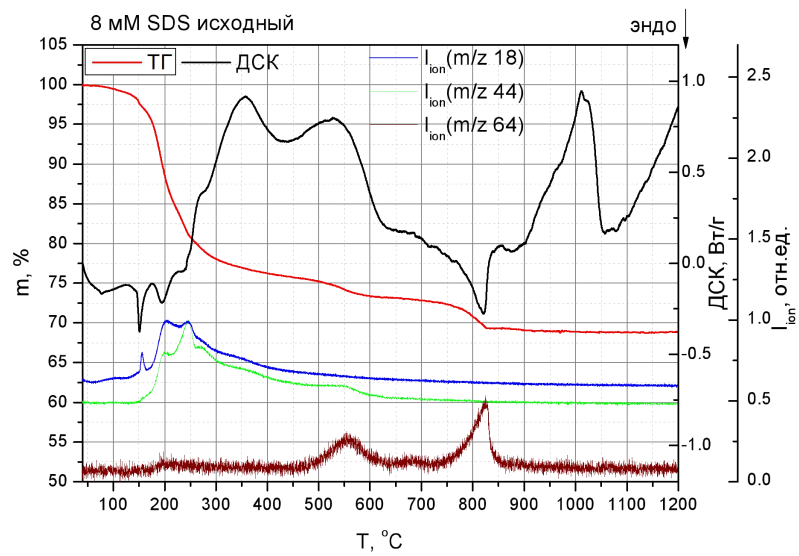
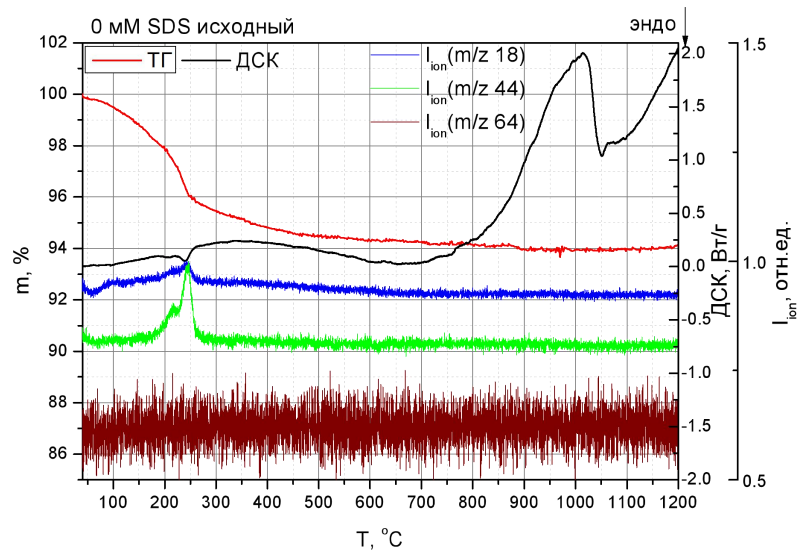


Рисунок 16 – Спектры КРС на 785 нм для образцов после обжига при 900 °С, полученных при концентрации SDS 0 и 32 мМ.

На рисунке 16 представлены спектры для образцов после обжига при 900 °С с и без SDS. Люминесценция в данном случае незначительна, что связано с полным разложением сульфат анионов и более полной кристаллизацией образцов. Пики, относящиеся к вюрциту, являются интенсивными.



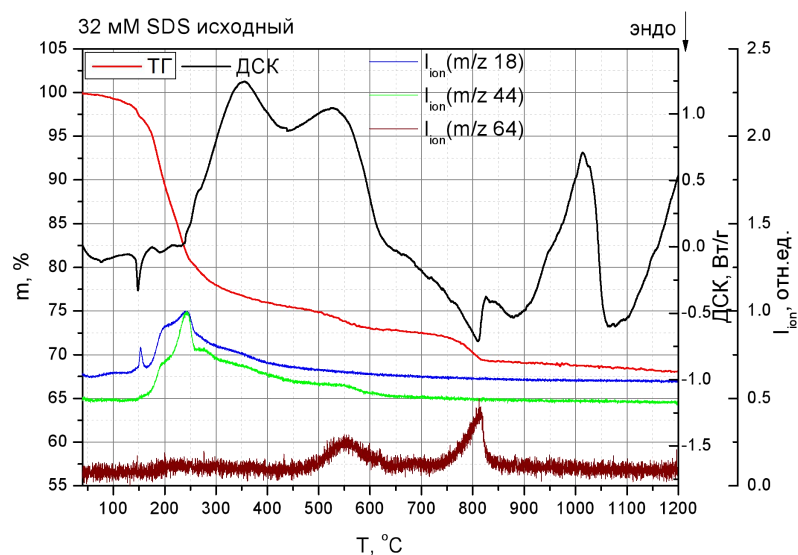
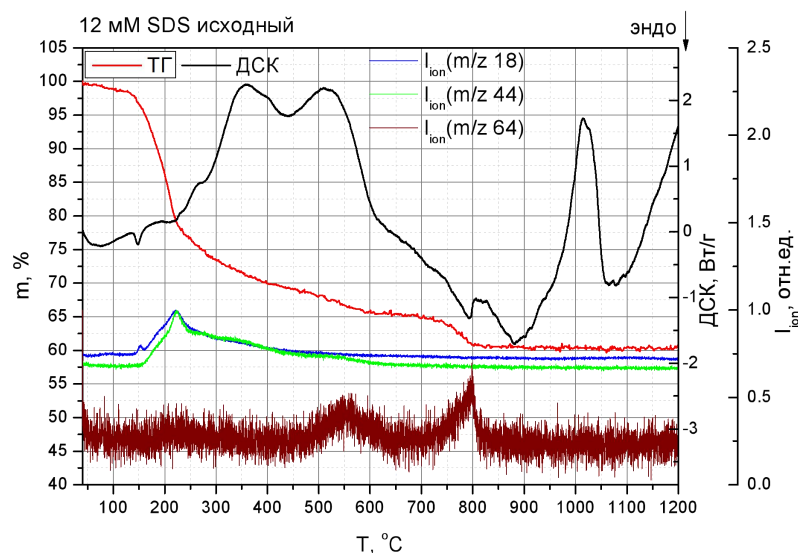


Рисунок 17 – Зависимости ТГ, ДСК и ионных токов для образцов, полученных при различной концентрации SDS (скорость нагрева 10 °С/мин).

На рисунке 17 приведены данные СТА и ионных токов отходящих газов для некоторых образцов. Образец без добавления SDS обладает следующими характерными особенностями. При нагреве до 170 °С происходит потеря массы из-за выделения слабосвязанной воды и разложения гидроксида цинка (возрастает ток ионов с $m/z 18$), затем скорость разложения увеличивается, начинает выделяться CO_2 (пик тока $m/z 44$). Вероятно, это связано с разложением карбонат анионов, которые были обнаружены ранее по данным ИК-спектроскопии. При 300 °С пики выделения CO_2 и H_2O пройдены (потеря массы 4,5 %), однако выделение воды происходит вплоть до температур 600-700 °С. Выделение данных газов происходит с эндотермическим эффектом, который проявляется в кривой ДСК отклонением в отрицательную сторону. Наибольшая потеря массы заканчивается при 250 °С

(потеря 4 %), а при увеличении температуры спадает вплоть до 800-900 °С, после чего стабилизируется при 94 % и не меняется вплоть до 1200 °С.

Образцы с SDS имеют похожие зависимости при разложении. Например, рассмотрим образец 8 мМ SDS. Выделение воды и углекислого газа происходит со схожими температурными интервалами, но имеет некоторые особенности. Эндотермический эффект и ионные токи для m/z 18 и 44 имеют более выраженный характер и большую интенсивность. При 160 °С происходит быстрое выделение воды, которое без SDS не наблюдалось, что связано с выделением слабосвязанной воды. При 300 °С остаток массы составляет 78 %, основная потеря массы приходится на данный температурный интервал. Ионные токи CO_2 и H_2O в данном случае более широкие и простираются до 600 °С. Таким образом, наличие в составе SDS смещает необходимую для полного разложения образца температуру в большую сторону. В интервале 250-650 °С на кривой ДСК возникает широкий дублет с экзотермическим характером. Данное выделение тепла связано с окислением алкильного радикала SDS.

При 550 °С на кривой ТГ возникает перегиб (потеря массы около 2 %), а на ионном токе m/z 64, который соответствует выделению SO_2 , наблюдается первый пик. Соответственно, происходит выделение сернистого газа, которое заканчивается при 650 °С. При данной температуре CO_2 выделяется незначительно (ионный ток m/z 44). В температурном интервале от 750-850 °С происходит еще одно выделение сернистого газа с большей интенсивностью ионного тока m/z 64 и с потерей около 3 % массы. Данному разложению сульфата соответствует эндотермический пик на кривой ДСК. При большей температуре масса несколько уменьшается и остается близкой к 69 %. Итак, для полного разложения образцов содержащих SDS требуется большая температура, по сравнению с образцом не содержащим SDS. Если для последнего приемлемой температурой для продолжительного обжига, с целью полного разложения образца, является 600 °С, то для образцов, содержащих SDS, более подходящей температурой является 850 °С. Это согласуется с полученными ранее данными. По результатам РСМА, РФА и ИК-спектроскопии сера после обжига при 600 °С 6 ч не удаляется полностью. По данным ИК-спектроскопии после обжига при 900 °С сульфат полностью удаляется.

Таблица 1 – Доля массы остатка после обжигов для образцов, полученных с различной концентрацией SDS.						
T °C \ C _{SDS} , мМ	0	4	8	12	16	32
300	0,9469	0,8389	0,7582	0,7094	0,6635	0,5875
500	0,9387	0,8193	0,7499	0,6946	0,6481	0,5590
600	0,9400	0,8107	0,7361	0,6807	0,6305	0,5448

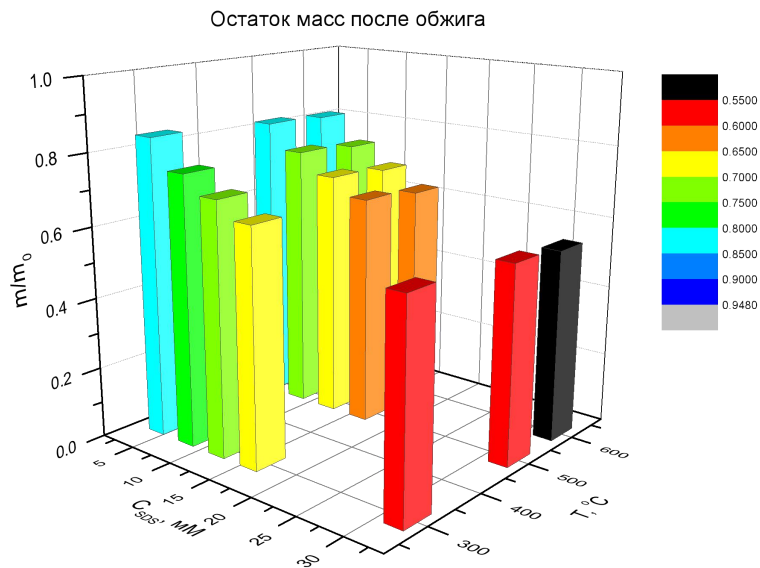


Рисунок 18 – Доля массы после обжигов для образцов, полученных с различной концентрацией SDS.

В таблице 1 и на диаграмме (см. рисунок 18) приведены данные ТГ для образцов с различной SDS после обжига. При увеличении концентрации SDS происходит возрастание потери массы образцов. Относительно образца без добавления SDS остальные порошки обладают большими потерями масс. Увеличение температуры обжига незначительно увеличивает потерю массы. Так, для образца 32 мМ SDS падение массы при возрастании температуры обжига от 300 до 600 °С составляет 4,27 % от исходной. Для данного образца общая потеря массы при 600 °С составила 45,52 %, что говорит о высоком содержании SDS в полученных исходных порошках и значительной адсорбции ПАВ на поверхности частиц.

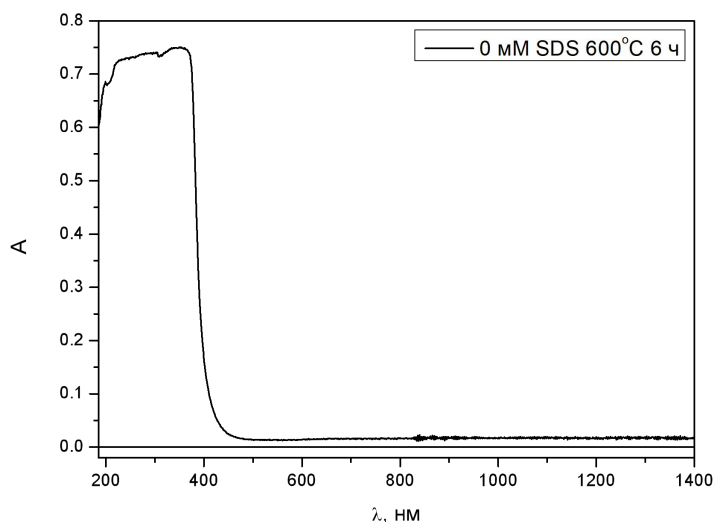


Рисунок 19 –УФ-видимый спектр СДО образца, полученного без добавления SDS после обжига при 600 °С 6 ч.

Для определения ширины запрещенной зоны образцов были проведены исследования УФ-видимых спектров СДО фотокатализаторов. Спектры представляют собой S-образные кривые с повышением поглощения в УФ области, типичный спектр представлен на рисунке 19. Спектр перестраивали в координатах Таука (см. рисунок 20). Затем линейно аппроксимировали участок перегиба кривой. Образцы являются широкозонными прямозонными полупроводниками.

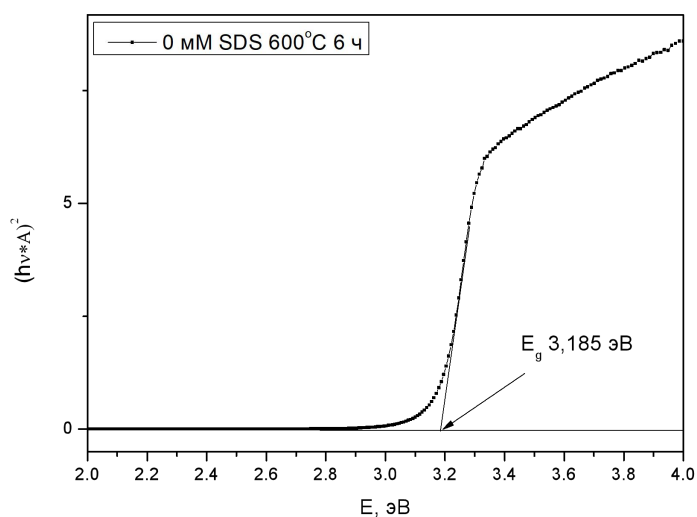


Рисунок 20 – Спектр в координатах Таука для образца, полученного без добавления SDS после обжига при 600 °С 6 ч.

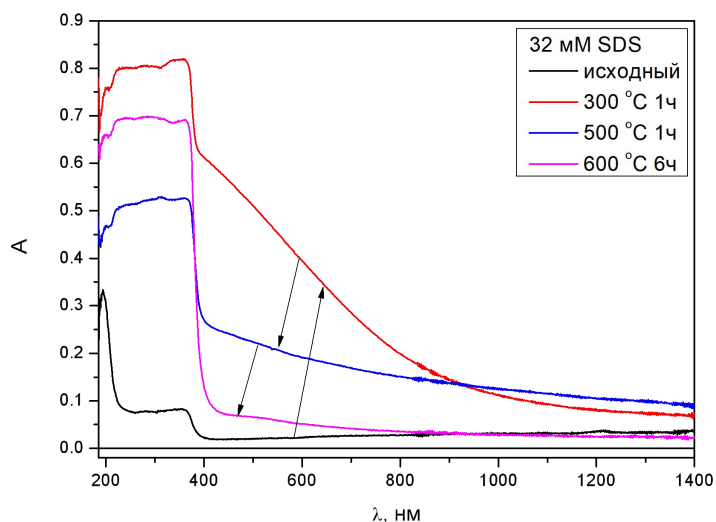


Рисунок 21 – УФ-видимые спектры СДО образцов, полученных при концентрации SDS 32 мМ до и после обжига при различных температурах.

На рисунке 21 приведены УФ-видимые спектры СДО образцов, полученных при концентрации SDS 32 мМ до и после обжига при различных температурах. Исходный порошок имел белый цвет, но после обжига при 300 °C стал коричневым, в спектре это проявляется, как значительный подъем поглощения при смещении в сторону меньших длин волн. При повышении температуры обжига, углерод удаляется из образцов, их цвет меняется на серо-коричневый. Аналогичные изменения происходили с образцами, синтезированными с другими концентрациями SDS, однако их окраска была менее интенсивной.

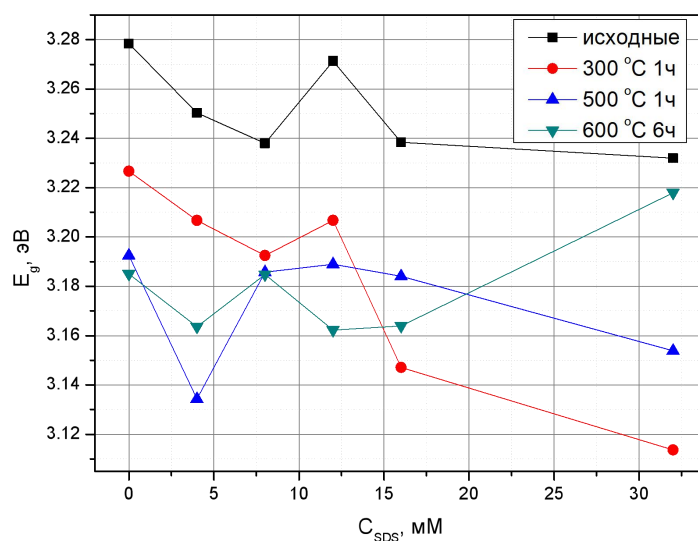


Рисунок 22 – Зависимость ширины запрещенной зоны E_g от концентрации SDS при различных температурах обжига.

На рисунке 22 приведены рассчитанные параметры E_g для образцов после обжигов. Для исходного образца без ПАВ E_g составляет около 3,28 эВ. Полученные величины несколько меньше литературных значений для чистого ZnO (3,37 эВ). После обжига происходит снижение ширины запрещенной зоны по сравнению с исходными образцами, это можно объяснить спеканием и разложением примесных анионов и углерода. При спекании происходит увеличение размеров частиц, что приводит к уменьшению E_g . При обжиге 300 °С выделяется углерод в материале, который при последующих обжигах удаляется, и, следовательно, E_g возрастает. Поэтому после обжига при 600 °С образца, полученного при добавлении 32 мМ SDS, значение E_g увеличивается относительно образцов, полученных после обжига при 300 и 500 °С.

Для изучения фотокаталитических свойств полученных образцов было проведено исследование разложения раствора метиленового синего (МС) при облучении УФ-светом. МС – органический краситель, водный раствор которого имеет насыщенный синий цвет.

Для проведения эксперимента навели раствор МС с концентрацией 0,03000 г/л. Брали 100 мл раствора и добавляли в него 100 мг порошка фотокатализатора, содержание 1 мг/мл. Суспензию оставляли при непрерывном перемешивании на 30 минут, чтобы МС адсорбировался на образцах, частицы равномерно распределились в жидкости, система пришла в равновесие. В качестве облучателя использовали УФ лампу ДКБ-9, которую предварительно включали (за 10 мин перед началом экспозиции). Реакции проводились в термостате, при температуре 25°С. Время реакции 120 мин, с отбором пробы каждые 30 мин. Все образцы показали фотокаталитическую активность.

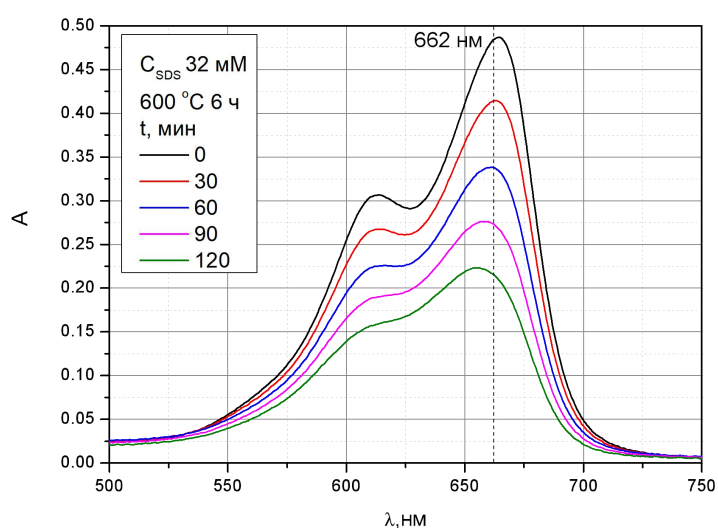


Рисунок 23 – Спектры поглощения МС при различном времени экспозиции под УФ облучением для образца 32 мМ SDS обжиг 600 °С 6 ч.

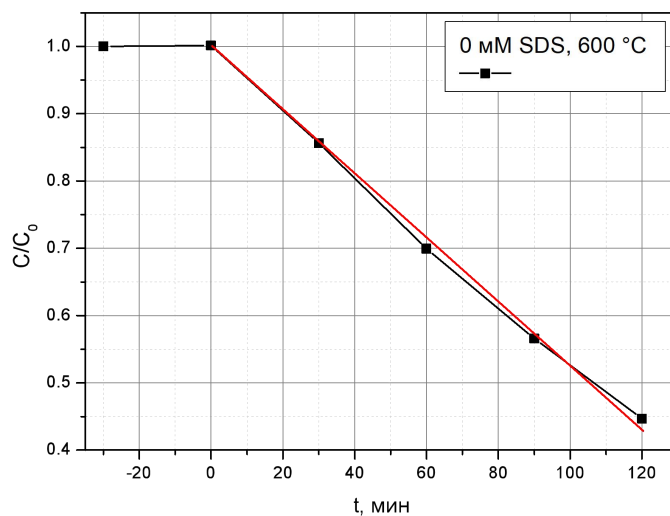


Рисунок 24 – Зависимость концентрации МС от времени экспозиции под УФ светом для образца без добавок после обжига при 600 °С 6 ч и линейная аппроксимация для нахождения константы скорости реакции.

Используя полученные данные, построили спектры поглощения растворов МС (см. рисунок 23) и графики зависимости концентрации от времени разложения раствора МС (см. пример на рисунке 24). Для количественного описания фотокаталитических свойств образцов производили линейную аппроксимацию данных зависимостей. Так как ошибка аппроксимации была незначительной, можно сделать вывод о протекании реакций нулевого порядка. Из аппроксимации определили тангенс угла наклона прямой. На основе полученных данных были рассчитаны константы скорости для всех образцов. Полученные результаты представлены на рисунке 25 и в таблице 2.

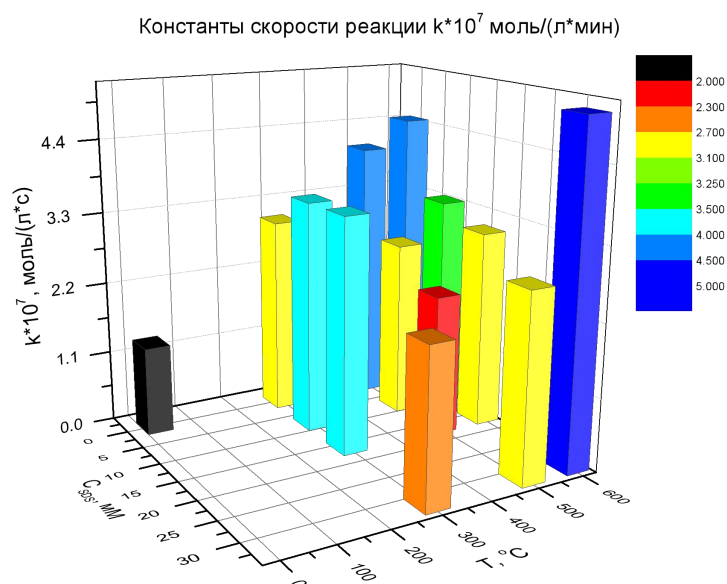


Рисунок 25 – Зависимость констант скорости реакции $k \cdot 10^7$ моль/(л·мин) для образцов с различной концентрацией SDS и при различных температурах обжига.

Таблица 2 – Значения констант скорости реакции $k \cdot 10^7$ моль/(л·мин) для образцов с различной концентрацией SDS.

T \ C _{SDS}	0 мМ	8 мМ	16 мМ	32 мМ
25 °С	1,36	—	—	—
300 °С	3,03	3,55	3,57	2,35
500 °С	4,03	2,70	2,16	2,83
600 °С	4,44	3,29	3,03	5,08

Для образца с 0 мМ SDS при увеличении температуры обжига возрастают и константы скорости реакции. Максимальная константа для этого образца наблюдалась после обжига при 600 °С и составила $4,44 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·мин). Эта зависимость характерна и для образца с 32 мМ SDS. При увеличении температуры обжига его константа тоже увеличивается. Это происходит, благодаря разложению SDS и гидроксида цинка, и, соответственно, их удаления из порошка. Разложение сульфата происходит во время обжига при 600 °С, что существенно увеличивает константу скорости реакции, по сравнению со значением при 500 °С. Для образцов 8 мМ и 16 мМ SDS, при переходе температуры обжига от 500 к 600 °С, так как и в образце 32 мМ SDS, наблюдается рост константы, по тем же причинам. Однако у этих образцов константа скорости уменьшается при переходе от 300 к 500 °С. Образец 0 мМ SDS обладает лучшими фотокаталитическими свойствами нежели образцы с 8 и 16 мМ SDS после обжига 600 °С. Данные концентрации SDS негативно повлияли на константу скорости образцов. Вероятно, наличие сульфата в составе порошков уменьшает фотокаталитическую активность полученных материалов.

Для предотвращения негативного влияния SDS после обжига на фотокаталитические свойства полученных материалов, была предпринята попытка удаления ПАВ отличным от обжига способом. Прямое облучение исходных порошков УФ излучением не привело, по данным ИК-спектроскопии, к изменению количества СН групп. Провели удаление ПАВ с помощью экстрактора Сокслета. Для этого собрали установку содержащую (состав снизу вверх): нагревательную плитку, песчаную баню, круглодонную колбу, экстрактор Сокслета, обратный водяной холодильник шарикового типа. В круглодонную колбу наливали 150 мл этанола и опускали несколько кипелок. В экстрактор помещали свернутый в фильтровальной бумаге порошок образца 32 мМ SDS. При нагреве колбы происходило кипение спирта, пары которого попадали в экстрактор и растворяли SDS. Процесс проводили до 5 часов, за это время происходило около 30 циклов экстракции. В результате в колбе после удаления спирта образовывался осадок белого вещества, которое с водой при встряхивании образовывало пену, что говорит об успешном удалении ПАВ. Однако образец после экстракции, по данным ИК-спектроскопии, имеет в составе SDS, так что экстракция в приведенных выше условиях оказалась неэффективна.

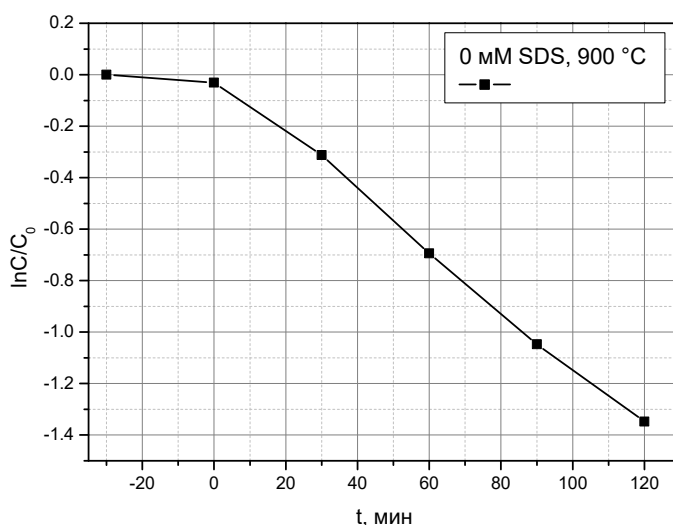


Рисунок 26 – Зависимость концентрации МС от времени экспозиции под УФ светом для образца без добавок после обжига при 900 °С 3 ч и линейная аппроксимация для нахождения константы скорости реакции.

Для полного удаления сульфата провели отжиг при 900 °С. Порядок реакции изменился с нулевого на первый (см. рисунок 26).

Рассчитаны значения констант скорости реакции для образцов с различной концентрацией SDS после обжига при 900 °С (см. таблицу 3). Константа максимальна для образца с концентрацией SDS 8 мМ. Она составила 0,01243 1/мин. В связи с изменением

порядка реакции для сравнения фотокаталитических свойств образцов, показавших разный порядок, были рассчитаны времена полупревращения для них. Время полупревращения для образца SDS 8 мМ составило 55,8 мин. Повышение температуры привело к увеличению фотокаталитической активности синтезированных с SDS материалов. Так, минимальное значение времени полупревращения после обжига при 600 °С наблюдалось для образца, полученного при 32 мМ SDS и составило 92,3 мин. Уменьшение времени полупревращения на 39,5 % является значительным.

Таблица 3 – Значения констант скорости реакции k 1/мин для образцов с различной концентрацией SDS после обжига при 900 °С 3 ч.

C_{SDS}	k , 1/мин	$t_{1/2}$, мин
0 мМ	0,01123	61,7
8 мМ	0,01243	55,8
16 мМ	0,00837	82,8
32 мМ	0,01115	62,1

Таблица 4 – Значения констант скорости реакции $k \cdot 10^7$ моль/(л·мин) для образца, полученного без добавок, после обжига при 600 °С 6 ч с добавками ингибиторов $i\text{PrOH}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и EDTANa_2 с концентрацией 1 мМ.

без ингибитора	4,44
$i\text{PrOH}$	3,19
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1,88
EDTANa_2	1,40

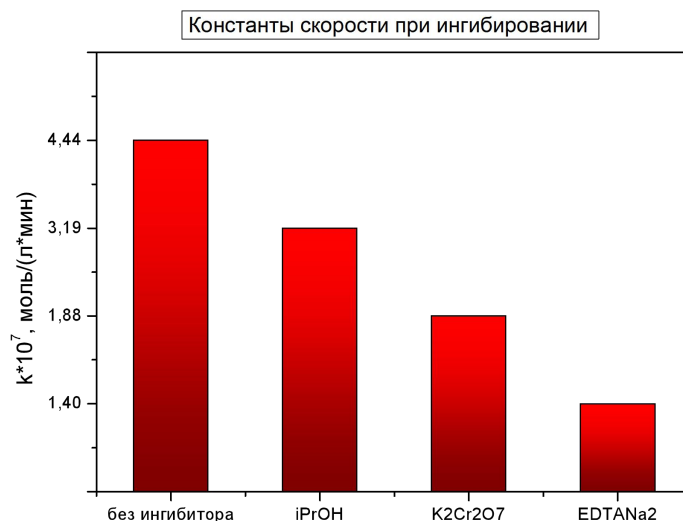


Рисунок 27 – Диаграмма констант скорости реакции для образца без добавления ПАВ после обжига при 600 °С 6 ч и при добавлении ингибиторов.

В таблице 4 и на диаграмме (см. рисунок 27) приведены рассчитанные константы скорости при добавлении в раствор МС при его фотокаталитическом разложении различных ингибиторов. Концентрация всех ингибиторов составила 1 мМ, что приблизительно на порядок выше концентрации МС в растворе. iPrOH образует при разложении относительно устойчивый вторичный изопропил радикал, тем самым подавляя радикальный механизм реакции. K₂Cr₂O₇ является окислителем и захватывает образующиеся на поверхности фотокатализатора электроны e⁻, таким образом, подавляя восстановительный путь разложения МС. EDTANa₂ обладает отрицательно заряженными депротонированными карбоксильными группами, которые могут легко окисляться дырками h⁺ с последующим декарбоксилированием, что приводит к подавлению окислительного направления разложения МС. Константа скорости возрастает в ряду ингибиторов EDTANa₂, K₂Cr₂O₇, iPrOH, следовательно, самыми активными частицами, с которыми связано фотокаталитическое разложение МС являются дырки h⁺, затем электроны e⁻ и, наконец, радикалы.

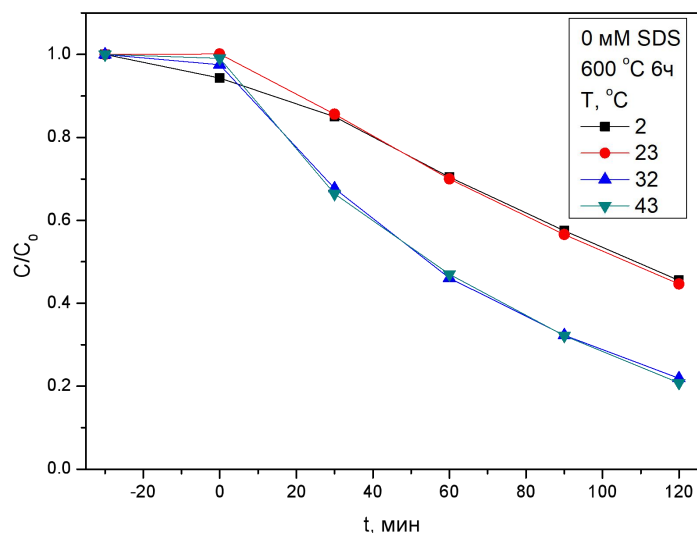


Рисунок 28 – Зависимости концентраций МС от времени при различной температуре эксперимента.

На рисунке 28 приведены зависимости концентрации МС от времени при различной температуре проведения фотокатализа. Увеличение температуры разложения с 23 до 32 и до 43 °C приводит к возрастанию скорости реакции, разложение происходит с более высокой скоростью. Однако при 2 и 23 °C существенной разницы в скорости разложения не наблюдалось. Также разница в скорости отсутствует при 32 и 43 °C. Следует отметить, что при данных температурах зависимость в представленных координатах не лианеризуется, также как для 2 и 23 °C, что говорит об изменении механизма и порядка реакции.

Использование в качестве ПАВ н-пентанола

В качестве альтернативы SDS был выбран н-пентиловый спирт. Выбор обусловлен несколькими обстоятельствами. Во-первых, в отличие от додецилсульфата, спирт более летуч и разлагается без образования трудноудаляемых при обжиге соединений, таких, как сульфат цинка. Во-вторых, спирт не образует сильных ковалентных связей с цинком, что позволяет избежать образования прочных комплексных частиц или осадка. В-третьих, н-пентиловый спирт имеет значительную растворимость в воде, тогда как более разветвленные его изомеры и более длинные гомологи (гексиловый спирт и т.д.) нерастворимы в воде и не позволяют достигнуть приемлемой концентрации в растворе. В связи с меньшей длиной алкильного радикала в PnOH его водный раствор не образует мицеллы, так что при синтезе использовали большие концентрации спирта (32 и 200 мМ) для проявления эффекта от добавления ПАВ.

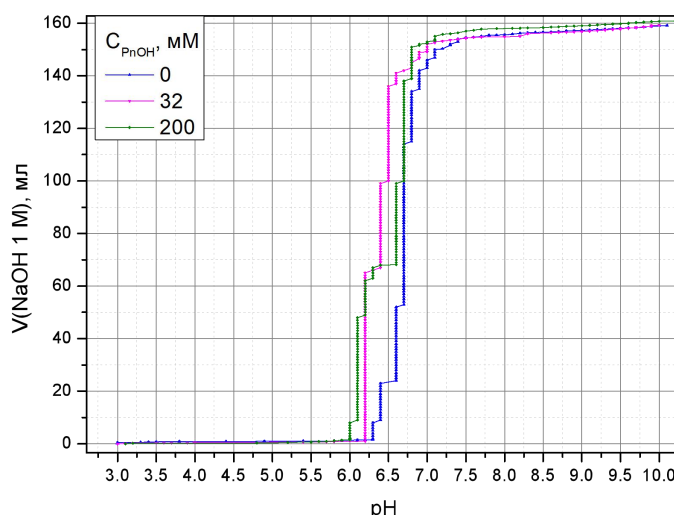


Рисунок 29 – рН-метрия в процессе синтеза с различными концентрациями PnOH.

Для образцов, синтезированных с добавлением PnOH, зависимости рН от времени (см. рисунок 29) аналогичны по виду графикам для образцов синтезированных с добавлением SDS и без него. Однако смещение плато (7-10 рН) с увеличением концентрации PnOH почти не наблюдается, в отличие от образцов с SDS. При этом происходит сдвиг перегиба в сторону меньшего рН, что свидетельствует о влиянии пентанола на протекание реакции.

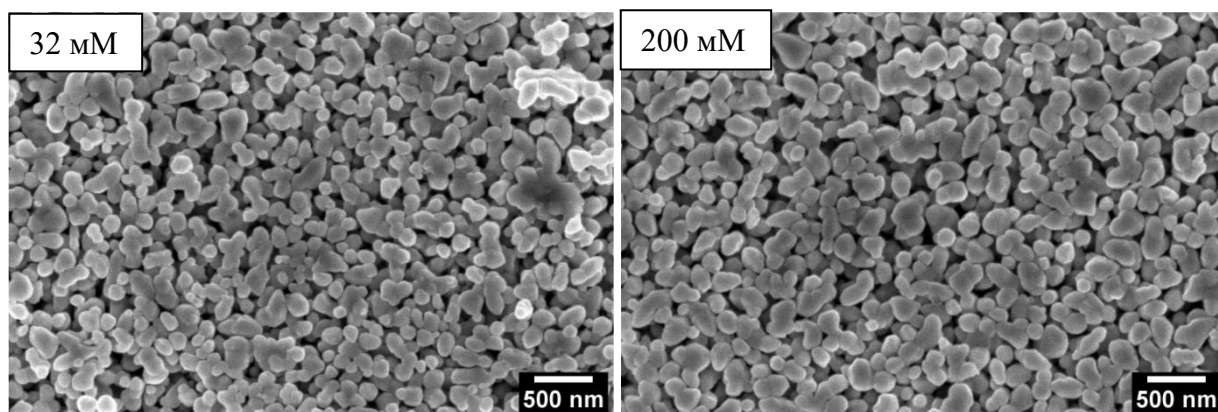


Рисунок 30 – Микрофотографии РЭМ для исходных образцов с различной концентрацией PnOH после обжига при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2 ч.

Микрофотографии РЭМ образцов, полученных с добавкой PnOH , после обжига ($T=600^{\circ}\text{C}$, 2 ч) приведены на рисунке 30. Морфология этих образцов схожа с морфологией порошков, полученных без использования ПАВ и с низкой концентрацией SDS. Частицы представляют собой вытянутые эллипсоиды.

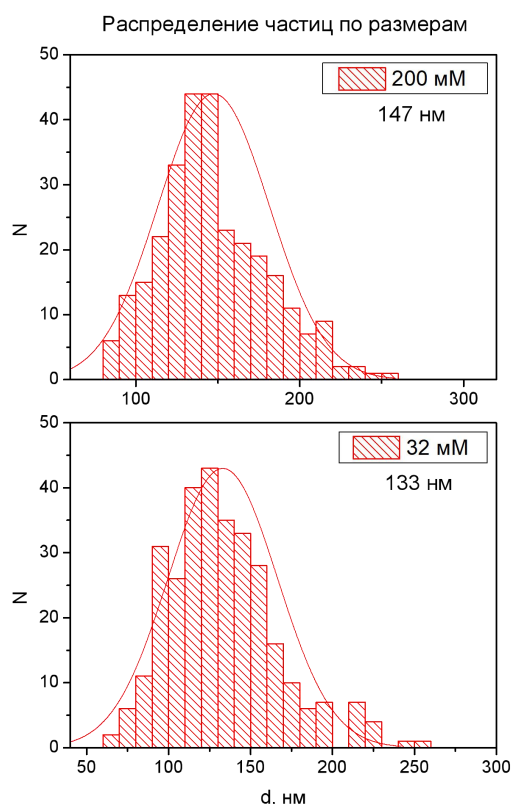


Рисунок 31 – Распределение частиц по размерам построенное по результатам РЭМ для образцов, полученных с различной концентрацией PnOH , после обжига при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2 ч.

По данным снимков РЭМ были построены распределения частиц по размерам (рисунок 31). Средний размер частиц составил от 133 до 147 нм.

Таблица 5 – Относительное содержание элементов O/Zn, N/Zn, Na/Zn и C/Zn полученное в результате анализа РСМА в зависимости от концентрации РnОН (25 °С).		
	32 мМ	200 мМ
Na К	0,00	0,00
N К	0,10	0,07
O К	2,09	1,54
C К	0,39	0,20

В таблице 5 приведены данные содержания элементов, полученные в ходе исследования образцов методом РСМА. Содержания элементов N, C, Na незначительное. Содержание кислорода примерно соответствует допустимому количеству для смеси ZnO и Zn(OH)₂.

Таблица 6 – Доля остатка массы после обжигов для образцов, полученных с различной концентрацией РnОН.		
T °С \ C _{РnОН} , мМ	32	200
100	0,9851	0,9666
600	0,9409	0,9560

В таблице 6 приведены данные ТГ для образцов после обжига. Для данных порошков потеря массы оказывается незначительной, что говорит об образовании оксида цинка непосредственно в растворе, а также о низком содержании примесных соединений.

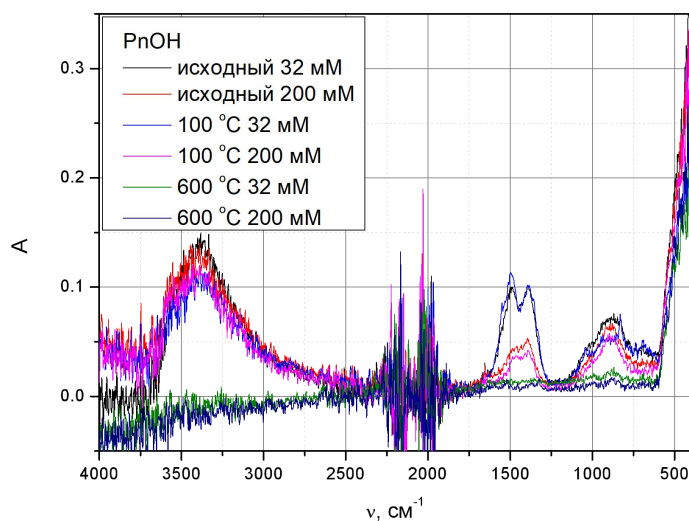


Рисунок 32 – ИК спектры образцов, полученных при концентрации РnОН 32 и 200 мМ до и после обжига при различных температурах.

На рисунке 32 приведены ИК-спектры для образцов, синтезированных с добавлением РnОН до и после обжига. Колебания ν (С-Н) (3000-2800 см⁻¹) в исходных образцах до обжига не обнаружены, так как РnОН испарился при высушивании. Присутствуют примесные пики ν (СО₃) (1500 см⁻¹), как и в образцах синтезированных ранее с SDS и без него. При увеличении температуры обжига интенсивность пика ν (О-Н) (3700-3000 см⁻¹) уменьшается. После обжига при 600 °С пик полностью исчезает, что связано с разложением гидроксида цинка.

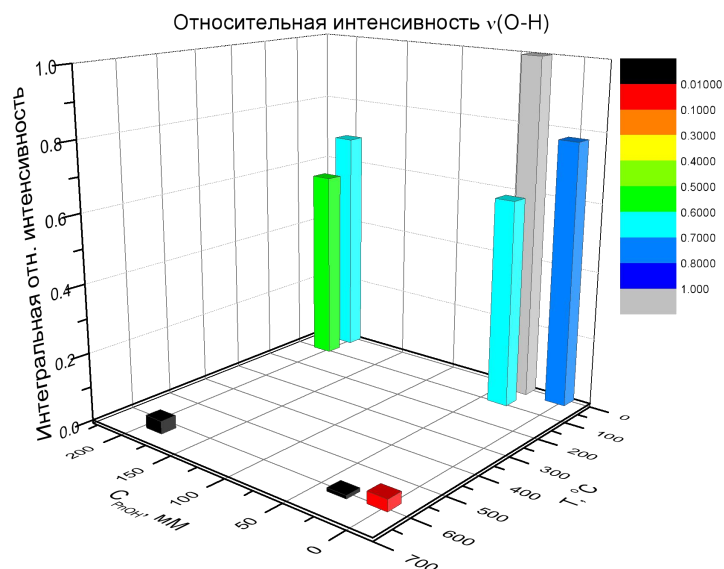


Рисунок 33 – Зависимости относительной интегральной интенсивности пика колебаний ν (О-Н) от температуры обжига и концентрации РnОН в синтезе.

По полученным данным построили диаграмму зависимости относительной интегральной интенсивности пика колебаний ν (О-Н) (см. рисунок 33). Содержание ОН-групп при нагреве уменьшается. После обжига при 600 °С пик не наблюдается, образцы полностью разложились с образованием ZnO.

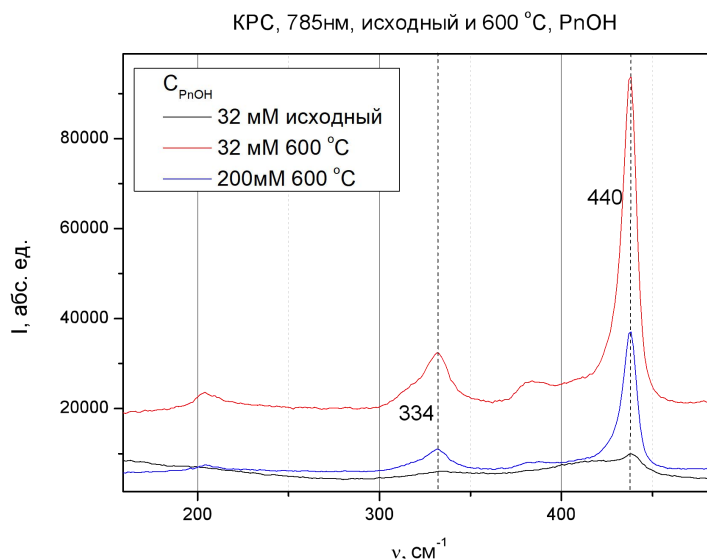


Рисунок 34 – Спектры КРС на 1064 нм для образцов до и после обжига при 600 °С 2 ч, полученных при различной концентрации РnОН.

Для образцов, синтезированных с добавлением РnОН, построили спектры КРС (см. рисунок 34). После обжига образцы слабо люминесцируют, пики комбинационного рассеяния по интенсивности растут. Структура, полученных образцов, соответствует ZnO вюрцит, в спектре присутствуют характерные узкие пики (334 и 440 см⁻¹).

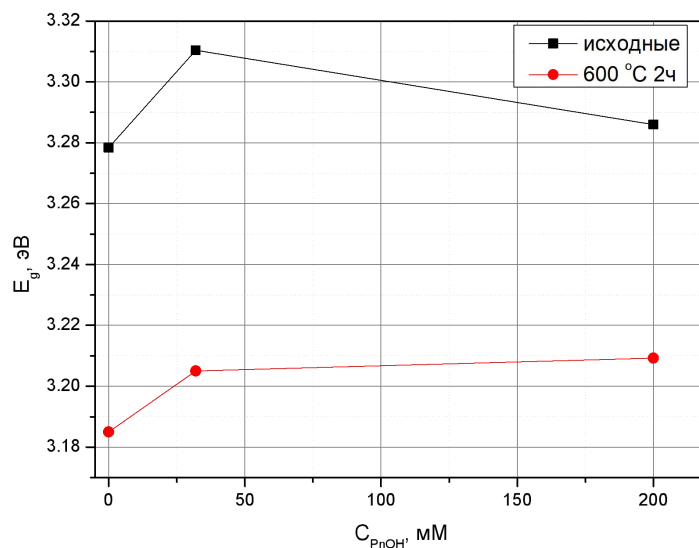


Рисунок 35 – Зависимость ширины запрещенной зоны E_g от концентрации РnОН до и после обжига при 600 °С.

На рисунке 35 представлена зависимость ширины запрещенной зоны E_g от концентрации РnОН до и после обжига при 600 °С. Полученные зависимости аналогичны

результатам для образцов с SDS, при увеличении температуры обжига E_g уменьшается. Ширина запрещенной зоны становится равной после обжига для 32 мМ и 200 мМ образцов.

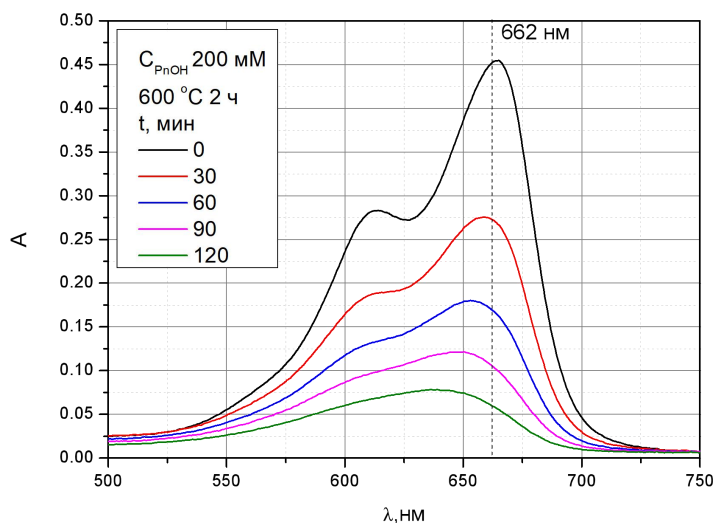


Рисунок 36 – Спектры поглощения МС при различном времени экспозиции под УФ облучением для образца 200 мМ РnОН обжиг 600 °С 2 ч.

На рисунке 36 приведены спектры поглощения МС при его разложении под действием УФ света. Поглощение растворов значительно снижается, что говорит о высокой фотокаталитической активности образцов. По полученным данным рассчитаны константы скорости реакции по линейным аппроксимациям зависимости концентрации от времени.

Таблица 7 – Значения констант скорости реакции $k \cdot 10^7$ моль/(л·мин) для образцов с различной концентрацией РnОН после обжига при 600 °С 2 ч.

C_{PnOH}	$k \cdot 10^7$ моль/(л·мин)
32 мМ	7,48
200 мМ	7,72

В таблице 7 приведены значения констант скорости реакции для образцов с различной концентрацией РnОН после обжига при 600 °С. Константы выше, чем для образцов с SDS и ZnO без добавления ПАВ. Максимальной константой обладает образец с 200 мМ РnОН. Она составила $7,72 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·мин).

Рассчитаны значения констант скорости реакции для образцов с различной концентрацией РnОН после обжига при 900 °С (см. таблицу 8). Порядок реакции в данном случае первый, как было описано ранее для данной температуры обжига. Константа максимальна для образца с концентрацией РnОН 200 мМ и составила 0,00838 1/мин. Время полупревращения для данного образца составило 82,7 мин. Данное значение больше, чем для образцов после обжига при 600 °С ($t_{1/2}$ 60,7 мин). Повышение температуры привело к

уменьшению фотокаталитической активности. После обжига при 900 °С образцы с добавкой РnОН по активности уступают полученным с использованием при синтезе SDS.

Таблица 8 – Значения констант скорости реакции k 1/мин для образцов с различной концентрацией РnОН после обжига при 900 °С 3 ч.		
C_{PnOH}	k , 1/мин	$t_{1/2}$, мин
32мМ	0,00706	98,1
200 мМ	0,00838	82,7

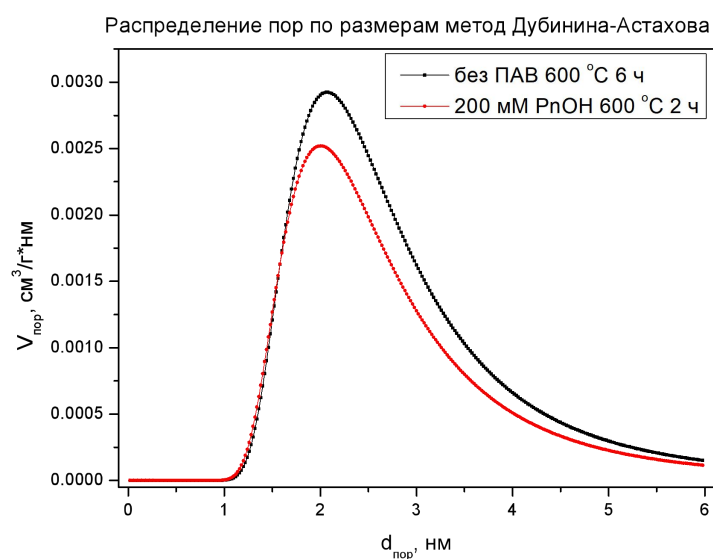


Рисунок 37 – Распределение пор по размерам рассчитанное по методу Дубинина-Астахова по результатам низкотемпературной сорбции азота для образцов после обжига при 600 °С, полученных без ПАВ и с 200 мМ РnОН.

По данным низкотемпературной сорбции азота были построены распределения пор по размерам (см. рисунок 37) и рассчитаны значения удельной площади поверхности (см. таблицу 9). Наблюдается изотерма первого типа, которая соответствует микропористым образцам. Максимум распределения пор по размерам лежит около 2 нм. Для образца после обжига при 600 °С, полученного с 200 мМ РnОН площадь поверхности, рассчитанная методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) составила 1,802 $\text{м}^2/\text{г}$.

Таблица 9 –Параметры, полученные по низкотемпературной сорбции азота.		
	без ПАВ 600 С 6 ч	200 мМ РnОН
БЭТ, м ² /г	2,104	1,802
Дубинина-Астахова, мода нм	2,08	2,00
Ленгмюра, м ² /г	25,502	21,635

3. Выводы

SDS по данным РЭМ влияет на морфологию и размер частиц образцов. При высокой концентрации SDS 32 мМ, полученные порошки обладают пластинчатой формой, тогда как, при низкой концентрации SDS форма эллипсоидная. Размер частиц лежит в диапазоне от 131 до 206 нм.

По данным КРС и РФА большинство образцов обладают структурой вюрцита или содержат в своем составе данную фазу. При 32 мМ концентрации SDS исходный осадок не содержит фазы ZnO со структурой вюрцита по данным РФА, однако по данным КРС данная фаза присутствует.

Ширина запрещенной зоны, рассчитанная исходя из спектров УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения, для всех образцов лежит в пределах от 3,11 до 3,31 эВ, что ниже 3,37 эВ для объемного ZnO со структурой вюрцита.

По данным ИК-спектроскопии, РСМА, РФА и КРС при нагревании происходит разложение SDS с образованием оксосульфата цинка, который, по данным СТА с масс-спектрометрией выходящих газов, полностью разлагается при температурах более 900 °С.

Наиболее высокой фотокаталитической активностью для реакций нулевого порядка разложения МС для образцов, при синтезе которых использовали SDS, обладает 32 мМ после обжига при температуре 600 °С 6 ч. Константа скорости реакции, рассчитанная, исходя из спектров поглощения растворов МС, для данного образца, составила $5,08 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·мин), а время полупревращения 92,3 мин. Константы скорости увеличиваются при возрастании температуры обжига.

Константы скорости реакции разложения для реакций нулевого порядка разложения МС достигают максимальных значений при использовании в качестве ПАВ н-пентанола с концентрацией 200 мМ после обжига при 600 °С. Полученное значение константы составляет $7,72 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·мин), время полупревращения 60,7 мин.

Константа скорости реакции разложения для реакций первого порядка разложения МС достигают максимального значения для образца с концентрацией SDS 8 мМ после обжига при 900 °С. Она составила 0,01243 1/мин, время полупревращения 55,8 мин. Данный образец показал наилучшие фотокаталитические свойства.

Использование при синтезе ПАВ позволило увеличить константу скорости реакции фотокаталитического разложения МС в 1,14 раз при использовании SDS и в 1,74 раза при использовании н-пентанола для образцов, полученных после обжига при 600 °С.

Константы скорости, рассчитанные при добавлении ингибиторов дырок h^+ ($EDTANa_2$), электронов e^- ($K_2Cr_2O_7$) и радикалов ($iPrOH$), показали, что самыми активными частицами, с

которыми связано фотокаталитическое разложение МС являются дырки h^+ , затем электроны e^- и, наконец, радикалы.

По данным низкотемпературной сорбции азота образцы обладают микропористой структурой с максимумом распределения около 2 нм после обжига при 600 °С. Для образца после обжига при 600 °С, полученного с 200 мМ РnОН, площадь поверхности, рассчитанная методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), составила 1,802 м²/г.

4. Список цитированной литературы

1. Topkaya Eylem, et al., Pure ZnO and composite ZnO/TiO₂ catalyst plates: A comparative study for the degradation of azo dye, pesticide and antibiotic in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014. 430: p. 6-11.
2. Samaras Vasilios G., et al., Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disrupting compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion. *Journal of Hazardous Materials*, 2013. 244-245: p. 259-267.
3. Ren Xiaoya, et al., Sorption, transport and biodegradation – An insight into bioavailability of persistent organic pollutants in soil. *Science of The Total Environment*, 2018. 610-611: p. 1154-1163.
4. Fernández-García M., et al., Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties. *Chemical Reviews*, 2004. 104(9): p. 4063-4104.
5. Abbas Khaldoon N. and B. Noriah, Morphological driven photocatalytic activity of ZnO nanostructures. *Applied Surface Science*, 2017. 394: p. 498-508.
6. Liang Qinghua, et al., Surfactant-assisted synthesis of photocatalysts: Mechanism, synthesis, recent advances and environmental application. *Chemical Engineering Journal*, 2019. 372: p. 429-451.
7. Isal Kalpesh Anil and S.V. Shankar, Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO and 2%Fe–ZnO semiconductor nanomaterials synthesized by sol–gel method: a comparative study. *SN Applied Sciences*, 2019. 1(10).
8. Albiss Borhan and A.-D. Muna, Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using Zinc Oxide Nanorods Grown on Activated Carbon Fibers. *Sustainability*, 2021. 13(9): p. 4729.
9. Ankamwar Balaprasad G., et al., Solar Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by ZnO Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2017. 17(2): p. 1185-1192.
10. Kakarndee Saengnapa and N. Suwat, SDS capped and PVA capped ZnO nanostructures with high photocatalytic performance toward photodegradation of reactive red (RR141) azo dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018. 6(1): p. 74-94.
11. Atla Shashi Bairagi, et al., Foam fractionation of ZnO crystal growth and its photocatalysis of the degradation of methylene blue. *Journal of Materials Research*, 2012. 27(19): p. 2503-2510.