ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТНОГО ФОТОКАТАЛІЗАТОРА НА ОСНОВІ ZnO І ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

Л. Топоровська¹, Б. Турко¹, П. Парандій², Р. Серкіз¹, В. Капустяник^{1,3}, М. Рудко³

¹Фізичний факультет, Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефолія, 8, 79005, Львів, Україна

²Факультет електроніки та комп'ютерних технологій,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, 79005, Львів, Україна

³Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, 79005, Львів, Україна,
e-mail: liliatoporowska@gmail.com

(Отримано 12 вересня 2017 р.; в остаточному вигляді — 16 січня 2018 р.)

Отримано композитний фотокаталізатор, що складається з шару зародків ZnO з *n*-типом електропровідності, “наноквітів” ZnO з *n*-типом електропровідності та поруватого кремнію з *p*-типом електропровідності. Досліджено фотодеградацію барвника з використанням композитних фотокаталізаторів на основі тонких плівок і “наноквітів”. Використання “наноквітів” ZnO дало змогу поліпшити фотокаталітичні властивості композиту.

Ключові слова: композит, фотокаталізатор, фотодеградація, оксид цинку, поруватий кремній.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.22.1601>

PACS number(s): 61.82.Rx, 78.55.Et, 78.67.-n, 82.65.+r

I. ВСТУП

Очищення стічних вод від органічних домішок є найважливішим завданням відновлення водних ресурсів [1]. Одне з основних джерел надходження органічних домішок у стічні води — відходи підприємств, що використовують у технологічних процесах органічні барвники, продукти розкладання яких можуть викликати онкологічні захворювання. У зв'язку з цим актуальним є пошук нових і вдосконалення існуючих способів видалення органічних домішок із водних середовищ [2]. Перспективним способом очищення води від органічних барвників є фотокаталіз із використанням напівпровідникових матеріалів [3]. В основі технології лежать фізико-хімічні процеси, що протікають у рідкому середовищі з каталізатором, яке опромінюють світлом.

Найліпше вивчені й затребувані фотокаталітичні матеріали на основі TiO₂, WO₃, Zn₂SnO₄ і ZnO [4]. Каталізатори на основі ZnO мають низьку собівартість, стабільні, нетоксичні й не вимагають реактивації. ZnO — широкозонний напівпровідник ($E_g \approx 3.37$ eV), у якому електронно-діркові пари генеруються завдяки освітленню ультрафіолетовим випромінюванням.

Ультрафіолетовий діапазон — це лише 4–5 % повного спектра сонячного випромінювання. Для найефективнішого поглинання сонячного випромінювання виготовляють композитні матеріали на основі ZnO та металів чи на основі ZnO та вузькозонних напівпровідників. Поруватий кремній має інтенсивну видимую фотолюмінесценцію, велику абсорбуючу площу поверхні й збільшену ширину забороненої зони внаслідок квантово-розмірних ефектів порівняно з крем-

нієвими нанокристаллами [5]. Залежно від технології виготовлення ширина забороненої зони поруватого кремнію варіюється в межах 2.2–3 eV [6]. Використання поруватого кремнію з *p*-типом електропровідності та наноструктур ZnO з *n*-типом електропровідності дає змогу збільшити час життя фотогенерованих електронно-діркових пар і зменшити ймовірність рекомбінації носіїв заряду завдяки ефективному їх розділенню на гетеромежі *n*-ZnO/*p*-Si [6].

II. ЕКСПЕРИМЕНТ

Композитний фотокаталізатор складається з шару зародків ZnO і “наноквітів” ZnO з *n*-типом електропровідності та поруватого кремнію з *p*-типом електропровідності.

Спосіб виготовлення композитного фотокаталізатора можна проілюструвати так. Для отримання поруватого кремнію застосовують пластини монокристалічного кремнію (100) товщиною 550 мкм з *p*-типом електропровідності та з питомим опором 7 Ом·см. Анодують пластини протягом 20–30 хв в етаноловому розчині плавикової кислоти (40 %) за густини струму 90 мА·см⁻² і за освітлення вольфрамовою лампою потужністю 150 Вт. Відтак пластинку з шаром поруватого кремнію промивають у чистому етанолі і висушують у вакуумі за температури 373–393 К. Після цього на пластинку з шаром поруватого кремнію осаджують шар зародків ZnO з *n*-типом провідності, почергово занурюючи пластинку спочатку в ємність з водним еквімолярним (0.5 М) розчином цинк ацетату дигідрату Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O та гексаміну за

кімнатної температури, а потім — у ємність із дистильованою водою, нагрітою до температури приблизно 85–90°C. Цикл повторюють 20–40 разів для отримання шару зародків. Потім підкладку промивають у дистильованій воді для видалення зайвих частинок.

На наступному етапі для вирощування “наноквітів” ZnO кремнієву пластинку з шаром поруватого кремнію та з шаром зародків ZnO поміщають у ємність із водним розчином 0.05 моль·л⁻¹ цинк нітрату гексагідрату (Zn(NO₃)₂·6H₂O) та 0.025 моль·л⁻¹ гексаміну (C₆H₁₂N₄). “Наноквіти” ZnO вирощують за температури 90°C протягом 90 хв. Після синтезу зразок осушували протягом 1 год. за температури 350°C у вакуумі за тиску 5 · 10⁻³ Па. Моніторинг поверхні композитного фотокаталізатора здійснювали за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора “РЕММА-102-02”. “Наноквіти” ZnO формуються за рахунок того, що на кожному зародку виростає більш ніж один нанострижень ZnO.

Для дослідження фотокаталітичних властивостей ZnO обрано метилоранж (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S) як органічний барвник. З цією метою оксид цинку масою 1 мг (у формі плівки або наноструктур) на підкладках з поруватого кремнію поміщали у водний розчин метилоранжу (5 мг/л).

Водний розчин із барвником і поміщеним у нього каталізатором опромінювали ультрафіолетовим світлом. Як джерело опромінювання використовували кварцову лампу ДРТ-125 з потужністю випромінювання, не більшою за 26 Вт в діапазоні довжин хвиль від 315 до 400 нм. Для стабілізації роботи лампи перед експериментом її прогрівали протягом 10 хвилин. Зразки з водним розчином барвника в стандартних 3.5 мл кварцових кюветах опромінювали на відстані 10 см від лампи. Кінетику фотодеградації барвника досліджували за зміною його концентрації, яку визначали за допомогою спектрометра Specord M 40 вимірюванням оптичної густини в максимумі поглинання барвника (465 нм).

Ефективність деградації E_{eff} барвника розраховували за формулою [3]:

$$E_{\text{eff}} = [C_0 - C(t)/C_0] \cdot 100\% \\ = (A_0^{464} - A_t^{464}/A_0^{464}) \cdot 100\%, \quad (1)$$

де C_0 — початкова концентрація барвника; $C(t)$ — концентрація барвника після його опромінювання ультрафіолетовим світлом протягом часу t ; A_0^{464} і A_t^{464} — оптичні густини розчину барвника на довжині хвилі, що відповідає положенню максимуму у спектрі поглинання $\lambda = 464$ нм — початкова та після опромінювання протягом часу t відповідно.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Морфологія поверхні створеного нанокompозитного фотокаталізатора зображена на рис. 1. Мікрофотографія отримана методом растрової електронної мікроскопії.

Рис. 1. Мікрофотографія нанокompозитного фотокаталізатора.

Рис. 2. Залежність ефективності деградації барвника — метилоранжу від часу опромінювання світлом від ртутної лампи ДРТ-125 за використання композитного фотокаталізатора на основі плівки ZnO товщиною 600 нм з n -типом електропровідності та поруватого кремнію з p -типом електропровідності.

Рис. 3. Залежність ефективності деградації барвника — метилоранжу від часу опромінювання світлом від ртутної лампи ДРТ-125 за використання композитного фотокаталізатора на основі наноквітів ZnO з n -типом електропровідності та поруватого кремнію з p -типом електропровідності.

На рис. 2 і 3 показано залежності ефективності деградації барвника від часу з використанням оксиду цинку у формі плівки та наноструктур.

Механізм фотодеградації в ZnO відбувається так. Освітлення поверхні ультрафіолетовим світлом з енергією, що перевищує або дорівнює ширині забороненої зони в оксиді цинку, генерує електрони в зоні провідності й дірки у валентній зоні. Дірки можуть вступати в реакцію з адсорбованими на поверхні ZnO молекулами води, утворюючи надзвичайно реакційноздатні гідроксильні радикали ($\text{OH}^\bullet$). Водночас на поверхні оксиду цинку кисень відновлюється до супероксиду (O_2^-), спричиняючи виникнення гідроксильних радикалів ($\text{OH}^\bullet$). Утворені радикали мають потужну здатність до розкладання органічного барвника шляхом окислення. Описані реакції можна записати так: [7, 8]:

Отже, від площі поверхні ZnO, освітленої джерелом світла, залежатиме кількість згенерованих електронно-діркових пар і, відповідно, й каталітична активність композитного фотокаталізатора.

“Наноквіти” ZnO мають більш розвинену поверхню порівняно з плівками чи вертикально орієнтованими нанострижнями оксиду цинку [6]. Тому на шар, сформований з “наноквітів” ZnO, потраплятиме більше фотонів від джерела світла і, відповідно, ефективність фотодеградації органічних сполук за використання композиту на їхній основі буде вищою.

IV. ВИСНОВКИ

Вирощено композитний фотокаталізатор, що складається з шару зародків ZnO і “наноквітів” ZnO з *n*-типом електропровідності та поруватого кремнію з *p*-типом електропровідності. Досліджено фотодеградацію барвника метилоранжу з використанням композитного фотокаталізатора на основі “наноквітів” ZnO з *n*-типом електропровідності та поруватого кремнію з *p*-типом електропровідності, а також із використанням композитного фотокаталізатора на основі плівки ZnO товщиною 600 нм з *n*-типом електропровідності та поруватого кремнію з *p*-типом електропровідності.

Зростання приблизно на 30 % ефективності фотодеградації барвника за використання композитного фотокаталізатора на основі “наноквітів” ZnO та поруватого кремнію замість композитного фотокаталізатора на основі плівки ZnO і поруватого кремнію зумовлене більшою ефективною величиною площі поверхні “наноквітів” ZnO.

-
- [1] R. Connor, *The United Nations World Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World* (UNESCO Publishing, Paris, 2015).
 - [2] P. Palma *et al.*, *Sci. Total Environ.* **568**, 998 (2016).
 - [3] N. A. Savastenko *et al.*, *J. Appl. Spectrosc.* **83**, 757 (2016).
 - [4] S. Baruah, M. N. Khan, J. Dutta, *Environ. Chem. Lett.* **14**, 1 (2016).
 - [5] I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii, A. P. Luchechko, *J. Appl. Spectrosc.* **84**, 66 (2017).
 - [6] F. Zhou, Q. Wang, W. Liu, *Mater. Res. Express.* **3**, 085006 (2016).
 - [7] J. C. Moore, R. Louder, C. V. Thompson, *Coatings* **4**, 651 (2014).
 - [8] J. Lv *et al.*, *Superlattices Microstruct.* **50**, 98 (2011).

PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF ZINC OXIDE-POROUS SILICON NANOCOMPOSITE PHOTOCATALYST

L. Toporovska¹, B. Turko¹, P. Parandiy², R. Serkiz¹, V. Kapustianyk^{1,3}, M. Rudko³

¹*Faculty of Physics, Ivan Franko National University of Lviv, 8, Kyrylo and Mefodiy St., 79005, Lviv, Ukraine*

²*Faculty of Electronics and Computer Technologies, Ivan Franko National University of Lviv, 50, Drahomanov St., 79005, Lviv, Ukraine*

³*Scientific-Technical and Educational Centre of Low Temperature Studies, Ivan Franko National University of Lviv, 50, Drahomanov St., 79005, Lviv, Ukraine*

Wastewater treatment to remove organic impurities remains the most important task of water resources recovery facilities. A promising method of purification of water from the organic dyes is photocatalysis with semiconductor materials. The most known and popular photoactive materials are based on TiO_2 , WO_3 , Zn_2SnO_4 and ZnO. The catalysts based on ZnO are low cost, stable, non-toxic and do not require reactivation. A composite

photocatalyst formed by a layer of ZnO nuclei with *n*-type electric conductivity covered with ZnO nanoflowers with *n*-type electric conductivity and porous silicon with *p*-type electric conductivity has been obtained. The photodegradation of dye in the presence of the composite photocatalysts based on the thin films and nanoflowers was investigated. The photocatalytic properties of ZnO materials were tested using the photocatalytic degradation of an aqueous solution of methyl orange dye serving as a model water contaminant. It has been found that the usage of nanoflowers leads to an improvement in the photocatalytic properties of the composites. An increase of about 30% in the efficiency of dye photodegradation, when a composite photocatalyst based on ZnO nanoflowers and porous silicon was used instead of a composite photocatalyst based on ZnO film and porous silicon, was found to be due to a larger effective surface area of ZnO nanoflowers. The morphology of the samples was examined using a scanning electron microscope-analyzer.