

МІКРОСТРИЖНІ ZnO ЯК ЕФЕКТИВНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ФОТОЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДИ

Л. Топоровська¹, Б. Турко¹, В. Капустяник^{1,2}, М. Рудко^{1,2}, Р. Серкіз¹

¹Кафедра фізики твердого тіла,

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, 79005, Львів, Україна

²Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень,

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, 79005, Львів, Україна

(Отримано 29 грудня 2019 р.; в остаточному вигляді — 11 червня 2020 р.; прийнято до друку — 18 червня 2020 р.; опубліковано онлайн — 03 вересня 2020 р.)

На кремнієвих підкладках синтезовано мікроструктури ZnO з парової фази. Досліджено фотоелектрокаталітичні та фотокаталітичні властивості синтезованого каталізатора. За вимірюванням оптичної густини в максимумі поглинання метилоранжу проаналізовано ефективність реакцій розкладу барвника. За 100 хв концентрація барвника під час фотокаталізу зменшилася на 41 %, а під час фотоелектрокаталізу — на 59 %. Для кінетичного аналізу каталітичних реакцій використовували кінетику першого порядку. Визначені константи швидкостей реакцій під час фотокаталізу та фотоелектрокаталізу дорівнює $k = 5.1 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ і $k = 8.8 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ відповідно. Запропоновано модель, яка пояснює підвищення ефективності розкладу барвника під час використання фотоелектрокаталізу з ефективнішим перерозподілом зарядів за прикладання напруги (1,5 В) та зі зростанням кількості гідроксильних радикалів на поверхні каталізатора.

Ключові слова: мікрострижні ZnO, фотодеградація, фотоелектрокаталіз, абсорбційна спектроскопія.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.24.3701>

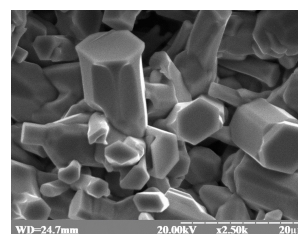
I. ВСТУП

ZnO — прямозонний напівпровідник групи $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}$ — викликає щоразу більше зацікавлення в наукової спільноти, що стимулює вивчення оптико-спектральних [1–3], теплопровідних [4], електрофізичних [5] і каталітичних [6–8] властивостей матеріалів на основі ZnO, дослідженню особливостей їхньої структури та морфології поверхні, що безпосередньо впливають на характеристики приладів, створених на їхній основі. Останніми роками особливо активно вивчають можливості використання матеріалів на основі ZnO як каталізаторів органічних барвників, що пов'язано з глобальною проблемою забруднення водних ресурсів нашої планети. Незважаючи на те, що в цій галузі найактивнішим фотокаталізатором загалом вважають TiO_2 , цинк оксид є його чудовою альтернативою, оскільки має нижчу вартість та близьке значення енергії забороненої зони — близько 3.36 eV. Крім цього, ZnO демонструє кращі показники порівняно з TiO_2 за деградації органічних барвників як у кислому, так і в основному середовищі [9–11]. Для покращення ефективності деградації органічного барвника каталізатором на основі цинк оксиду використовують фотоелектрокаталіз [12, 13] — поєднання двох методик: електрокаталізу й фотокаталізу.

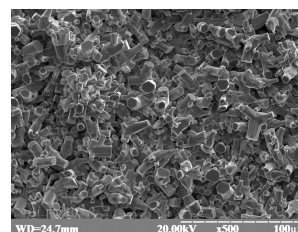
У цій статті наведено результати досліджень фотоелектрокаталітичних та фотоелектрокаталітичних властивостей матеріалів на основі мікроструктур цинк оксиду.

II. ЕКСПЕРИМЕНТ

Мікроструктури ZnO вирощували з парової фази [1, 14] на провідних кремнієвих (001) підкладках.



а)



б)

Рис. 1. Морфологія мікроструктур цинк оксиду, синтезованих з парової фази

Fig. 1. Morphology of the zinc oxide microstructures synthesized from the vapor phase

Аналіз морфології поверхні зразків є істотним у цій роботі, оскільки ефективна площа поверхні впливає



на фотокаталітичну активність ZnO [6]. На рисунку 1 а і б з різним збільшенням показано мікрострижні ZnO. Зображення морфології мікроструктур були отримані з використанням растрового електронного мікроскопа REMMA-102-02.

Як видно з рис. 1 мікрострижні ZnO діаметром 2–10 мкм і з довжиною і завдовжки до 20 мкм виростили під різними кутами до площини підкладки.

Для розкладання органічного барвника використовували дві методи: фотокаталіз і фотоелектрокаталіз. Як органічний барвник для перевірки фотокаталітичних та фотоелектрокаталітичних властивостей мікроструктур ZnO був обраний метилоранж (МО) - ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$). Порівняно з попередніми дослідженнями [14] концентрацію барвника брали більшу — 10 ppm, що зумовлено більшою кількістю каталізатора (5 мг/л). Це пов'язано з «плівковою» методикою синтезу каталізатора, у якій порівняно з порошковими зразками важче передбачити наперед масу ZnO. Крім цього для катодів у фотоелектрокаталізі необхідні більші за площу зразки.

Для фотокаталітичного розкладання барвника досліджувані зразки поміщали у водний розчин метилоранжу. Як джерело опромінення використовували кварцову лампу ДРТ-125 з потужністю випромінювання приблизно 26 Вт в діапазоні довжин хвиль від 315 до 400 нм. Для стабілізації роботи лампи перед дослідом її «прогрівали» протягом 10 хвилин. Зразки з водним розчином барвника в стандартних кварцових кюветах 3.5 мл опромінювали лампою, розташованою на відстані 10 см.

Для фотоелектрокаталітичного розкладання барвника у водний розчин поміщали зразок (мікрострижні

ZnO на Si підкладці), який у цій системі є анодом, та катод з алюмінію. Протягом 5 циклів по 20 хв до цих двох електродів прикладали різницю потенціалів 1.5 В й одночасно їх опромінювали ультрафіолетовим (УФ) світлом.

Кінетику деградації барвника досліджували методом абсорбційної спектроскопії за зміною його концентрації. Останню визначали на основі вимірювання оптичної густини в максимумі поглинання барвника (465 нм) за допомогою спектрометра Specord M 40.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Зміна спектрів оптичної густини водного розчину $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ від часу опромінення УФ продемонстрована на рис. 2, а, б під час фотокаталітичного та фотоелектрокаталітичного експериментів відповідно. Ці спектри реєстрували в діапазоні довжин хвиль від 300 до 600 нм. На рисунку 2 як для фотокаталізу (а), так і для фотоелектрокаталізу (б) показано, що максимум поглинання барвника за 465 нм знижується поступово протягом досліджуваного часу 100 хв, але, крім цього, спостерігається зміщення максимуму поглинання з часом опромінення, що може бути пов'язано з утворенням побічного продукту в процесі деградації. Під час експериментів з деградацією концентрація МО знижується за рахунок фотоелектрохімічного окиснення МО, що є в забрудненій воді. Постійне зменшення абсорбції вказує на зниження концентрації МО, яке візуально підтверджується знебарвленням реакційного розчину.

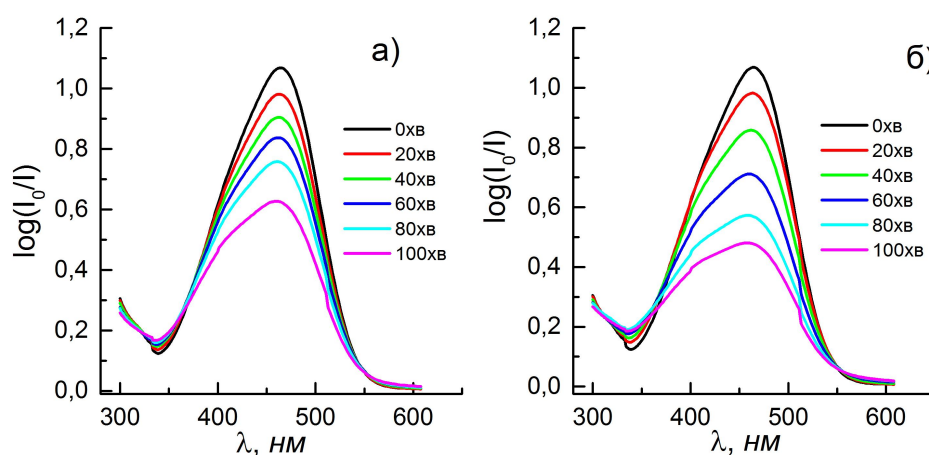


Рис. 2. Абсорбційні спектри водного розчину $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, зняті через різні проміжки часу опромінення УФ для фотокаталітичного (а) й фотоелектрокаталітичного (б) експериментів із використанням каталізатора на основі мікрострижнів ZnO

Fig. 2. The absorption spectra of an aqueous solution of $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ taken at different intervals of UV irradiation for photocatalysis (a) and photoelectrocatalysis (b) using a catalyst based on ZnO microrods

Швидкість реакції деградації барвника залежить від кількості зіткнень реагуючих частинок за одиницю часу в одиниці об'єму. Тому незалежно від ступеня завершеності хімічної реакції її швидкість визнача-

тиметься концентрацією вихідних речовин С, бо саме величини концентрацій задають частоту зіткнень. Отже, можна прийняти як постулат, що швидкість хімічної реакції пропорційна до концентрації вихідних

речовин у певний момент часу.

Відносну концентрацію барвника C_t розраховували за формулою [15]:

$$C_t = [C_t/C_0] \times 100\% = (A_t^{465}/A_0^{465}) \times 100\%, \quad (1)$$

де — C_0 початкова концентрація барвника; C_t — концентрації барвника після УФ-опромінення протягом часу t ; A_0^{465} і A_t^{465} оптична густина розчину барвника за 465 нм до і після опромінення протягом часу t .

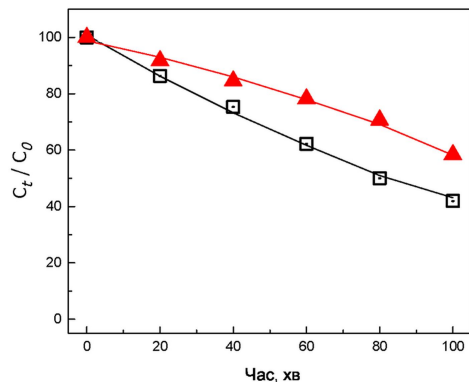


Рис. 3. Зміна відносної концентрації МО з часом УФ-опромінення під час фотокаталізу (червоні символи) і фотоелектрокаталізу (чорні символи)

Fig. 3. Change in the relative concentration of methyl orange with the time of UV irradiation during photocatalysis (red symbols) and photoelectrocatalysis (black symbols)

Рисунок 3 ілюструє зміни відносної концентрації барвника C_t/C_0 у вигляді функції деградації за участю каталізатора від часу УФ-опромінення в процесах фотокаталізу та фотоелектрокаталізу. Ефективність каталітичної реакції оцінювали, як і в роботах [6, 7, 14], за формулою:

$$E_{ef} = [C_0 - C(t)/C_0] \times 100\% = (A_0 - A_t/A_0) \times 100\%. \quad (2)$$

За 100 хв концентрація барвника під час фотокаталізу (“червона” крива) знизилася на 41%, а під час фотоелектрокаталізу (“чорна” крива) — на 59%. У результаті проміжних досліджень виявлено, що МО не розкладається під дією УФ-випромінювання без застосування фотокаталізаторів ZnO.

Оскільки маємо справу з реагентами, які перебувають у різних фазах, то швидкість реакції залежатиме від площі поверхні контакту фаз. Речовини, які реагують в адсорбованому стані, повинні бути попередньо перенесені на поверхню, а потім продукти реакції мають десорбувати з поверхні [8]. Для адекватного кінетичного аналізу каталітичних реакцій використовують поняття константи швидкості реакції k . Константа швидкості реакції — це питома швидкість хімічної реакції. Унаслідок цього розмірність константи швидкості залежить від типу реакції. Порядок реакції визначено графічним методом. Якщо відкласти по осі ординат деяку функцію від концентрації, а по осі абсцис — час, то пряmolінійна залежність свідчатиме

про правильно вибраний порядок реакції. У нашому випадку одержана графічна залежність пряmolінійна в координатах $\ln(C_t/C_0)$ від часу, що відповідає кінетиці першого порядку, яку описує формула [8, 16]:

$$\ln[C_t/C_0] = -kt \quad (3)$$

Рисунок 4 ілюструє результати апроксимації кінетики фотодеградації з використання рівняння першого порядку (3). Залежність $\ln[C_t/C_0]$ як функцію від часу апроксимували прямыми лініями. Коефіцієнти кореляції для кінетики реакцій кривих, що відображають адекватність обраної моделі для опису фотокаталітичної та фотоелектрокаталітичної реакцій мікроструктурами ZnO, дорівнюють $R = 0.983$ та $R = 0.997$ відповідно. Константи швидкостей реакцій деградації МО за використання мікроструктур ZnO у фотокаталізі та фотоелектрокаталізі дорівнюють $k = 5.1 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ і $k = 8.8 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ відповідно.

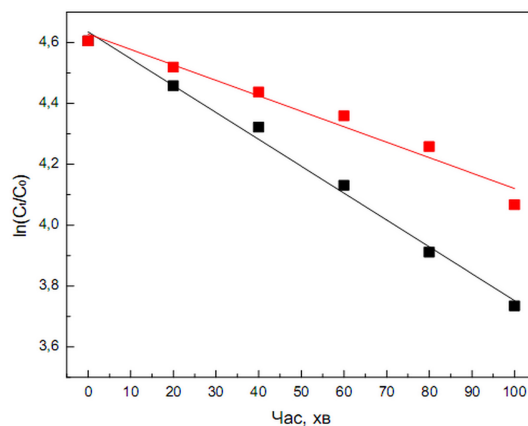


Рис. 4. Лінійна апроксимація кінетичних кривих фотодеградації МО (“червона” лінія) та фотоелектродеградації (“чорна” лінія) за використання мікроструктур ZnO

Fig. 4. Linear approximation of the kinetic curves of photodegradation (“red” line) and photoelectrodegradation (“black” line) using ZnO microstructures

Розгляньмо механізм розділення та рекомбінації зарядів у фотоелектрокаталітичній системі, яку використовували в нашому експерименті. Внаслідок УФ-опромінення світлом з енергією фотонів, більшою за ширину забороненої зони оксиду цинку ($h\nu > E_g = 3.36 \text{ eV}$) електрон збуджується й переходить із заповненої валентної зони (ВЗ) до порожньої зони провідності (ЗП). Це збудження електронів від ВЗ до ЗП призводить до утворення збудженої електрон (e^-)-діркової (h^+) пари на поверхні анода — мікроструктур ZnO. З погляду послідовної окислювально-відновної реакції фотогенеровані електрони (e^-) і дірки (h^+) є відновником і окисником. Отже, ці e^- і h^+ можуть або відновлювати, або окислювати різні органічні сполуки на поверхні фотокаталізатора або можуть рекомбінувати, генеруючи тепло без хімічної реакції. Підвищення ефективності каталізатора (мікроструктур ZnO) під час фотоелектрокаталізу порівняно з простим фотокаталізом пов’язане з ефективні-

шим перерозподілом зарядів, що виникає за рахунок різниці потенціалів 1.5 В між анодом і катодом.

У водній фотокаталітичній системі індуковані дірки здійснюють окислення води до потужних окислювальних видів радикалів, переважно гідроксильних радикалів, що додатково стимулює окислення метилоранжу. Аналогічно електрон, що утворюється під час УФ-опромінення, зазвичай захоплюється акцептором електронів, як-от молекула кисню (O_2). Якщо рН більше нуля, внаслідок поглинання електрона O_2 утворюється супероксидний радикал, який, реагуючи з водою, утворює H_2O_2 . Перекис водню під час подальшого окислення породжує гідроксильні радикали ($\bullet OH$), що додатково розкладають реагенти у вуглекислий газ, воду і простіші продукти розкладу.

Загалом, електронний процес стає ефективнішим, якщо учасники реакції попередньо адсорбуються на поверхні каталізатора [13], що й відбувається активніше у фотоелектрокаталітичній системі. Крім цього, завдяки сповільненню рекомбінації зарядів, що є основною проблемою під час фотокаталізу [17, 18], кількість гідроксильних радикалів є значно більшою,

ніж у фотокаталізі, що сприяє швидшому перебігу реакції розкладання барвника і, як наслідок, вищому значенню константи швидкості реакції.

IV. ВИСНОВКИ

Синтезовано мікроструктури цинк оксиду з парової фази. Досліджено і проаналізовано ефективність фотоелектрокаталізу порівнянно з фотокаталізом метилоранжу. Для кінетичного аналізу каталітичних реакцій використовували кінетику першого порядку. Визначено константи швидкості реакцій $k = 5.1 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ і $k = 8.8 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ для фотокаталізу та фотоелектрокаталізу, відповідно. Виявлено, що більше значення ефективності каталізатора мікроструктур ZnO під час фотоелектрокаталізу порівняно з простим фотокаталізом пов'язане з ефективнішим перерозподілом зарядів за прикладання напруги (1.5 В) та більшою кількістю гідроксильних радикалів на поверхні каталізатора.

-
- [1] M. R. Panasiuk, B. I. Turko, L. R. Toporovska, V. B. Kapustianyk, M. S. Rudko, *J. Nano- Electron. Phys.* **9**, 2 (2017); [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(2\).02018](https://doi.org/10.21272/jnep.9(2).02018).
- [2] P. Struk, T. Pustelny, Z. Opilski, *Acta Phys. Pol. A* **118**, 6 (2010); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.118.1239>.
- [3] C. X. Wu, M. Zhou, S. G. Zhang, L. Cai, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **5**, 174 (2013); <https://doi.org/10.1166/nnl.2013.1496>.
- [4] Kh. P. Ong, D. J. Singh, P. Wu, *Phys. Rev. B* **83**, 115110 (2011); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.115110>.
- [5] B. Turko *et al.*, *Opt. Quant. Electron.* **51**, 5 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11082-019-1853-5>.
- [6] L. Toporovska *et al.*, *J. Phys. Stud.* **22**, 1601 (2018); <https://doi.org/10.30970/jps.22.1601>.
- [7] N. A. Savastenko *et al.*, *J. Appl. Spectrosc.* **83**, 5 (2016); <https://doi.org/10.1007/s10812-016-0359-1>.
- [8] R. Zha, R. Nadimicherla, X. Guo, *J. Mater. Chem. A* **3**, 6557 (2015); <https://doi.org/10.1039/C5TA00764J>.
- [9] S. Anandan *et al.*, *Catal. Commun.* **8**, 1377 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.12.001>.
- [10] E. Yassitepe, H. C. Yatmaz, C. Öztürk, K. Öztürk, C. Duran, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **198**, 1 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.02.007>.
- [11] J.G. Yu, X.X. Yu, *Environ. Sci. Technol.* **42**, 4902 (2008); <https://doi.org/10.1021/es800036n>.
- [12] T. A. Egerton, H. Purnama, S. Purwajanti, M. Zafar, *J. Adv. Oxid. Technol.* **9**, 1 (2016); <https://doi.org/10.1515/jaots-2006-0111>.
- [13] G. Bessegato, Th. Guaraldo, M. Zanoni, *Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes* (Intechopen, 2014); <https://doi.org/10.5772/58333>.
- [14] L. Toporovska *et al.*, *Opt. Quant. Electron.* **52**, 1 (2020); <https://doi.org/10.1007/s11082-019-2132-1>.
- [15] Є. П. Ковальчук, О. В. Решетняк, *Фізична хімія. Підручник* (Вид. центр ЛНУ ім. Івана Франка, Львів, 2007).
- [16] C. C. Wang, C. K. Lee, M. D. Lyu, L. C. Juang, *Dyes Pigm.* **76**, 817 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.02.004>.
- [17] S. Sarkar, D. Basak, *Chem. Phys. Lett.* **561–562**, 125 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.01.050>.
- [18] L. R. Toporovska *et al.*, *Opt. Quant. Electron.* **49**, 408 (2017); <https://doi.org/10.1007/s11082-017-1254-6>.

ZnO MICRORODS AS AN EFFECTIVE MATERIAL FOR PHOTOELECTROCATALYTIC WATER PURIFICATION

L. Toporovska^{1*}, B. Turko¹, V. Kapustianyk^{1,2}, M. Rudko^{1,2}, R. Serkiz¹¹*Department for Solid State Physics, Ivan Franko National University of Lviv,
50, Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine*²*Scientific-technical and Educational Centre of Low Temperature Studies,
Ivan Franko National University of Lviv,
50, Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine*

A microcomposite catalyst based on zinc oxide microstructures and silicon was synthesized for heterogeneous catalysis. ZnO microstructures with elements 6 μm in diameter, 15 μm long, were grown on conductive silicon (001) substrates by the vapor phase method. Methyl orange ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) was selected as an organic dye for testing the photocatalytic and photoelectrocatalytic properties of ZnO microstructures. The sample was placed in an aqueous solution of methyl orange in order to perform a photocatalytic decomposition of the dye. DRT-125 quartz lamp with a radiation power of no more than 26 W was used as the radiation source in the wavelength range from 315 to 400 nm. The sample with the aqueous solution of dye in a standard 3.5 ml quartz cuvet was irradiated with the lamp at a distance of 10 cm from it. In order to perform the photoelectrocatalytic decomposition of the dye in the aqueous solution, an electric field of 1.5 V was applied between ZnO/Si and Al electrodes, that were simultaneously irradiated with UV for 5 cycles lasting 20 minutes (100 minutes).

The degradation kinetics of the dye was determined by changing its concentration, on the basis of the optical density measurement at the absorption maximum of the dye (465 nm) using a Specord M 40 spectrometer. During the photocatalysis, the concentration of the dye decreased by 41 % in 100 min, and during the photoelectrocatalysis, by 59 % in 100 min. First-order kinetics was used for the kinetic analysis of the catalytic reactions. The reactions rate constants were found to be $k = 5.1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ in the case of the photocatalysis, and $k = 8.8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ in the case of the photoelectrocatalysis. The increase in the efficiency of the dye decomposition in the latter case was associated with a more efficient redistribution of charge when voltage (1.5 V) was applied and with a higher amount of hydroxyl radicals on the surface of the catalyst.

Key words: ZnO microrods, photodegradation, photoelectrocatalysis, absorption spectroscopy.