

Национальный исследовательский университет ИТМО

(Университет ИТМО)



На правах рукописи

Соснин Илья Михайлович

**Метод получения, структура и
фотокаталитические свойства нано- и
микрообъектов ZnO**

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Национальный исследовательский университет ИТМО
(Университет ИТМО)



На правах рукописи

Соснин Илья Михайлович
**Метод получения, структура и
фотокаталитические свойства нано- и
микрообъектов ZnO**

Специальность 1.3.8.

«Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Романов Алексей Евгеньевич

Диссертация подготовлена в: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Романов Алексей Евгеньевич

Официальные оппоненты: Виноградов Алексей Юрьевич, кандидат
физико-математических наук, профессор, Университет
Кумамото, профессор, Исследовательский центр магния

Осипов Андрей Викторович, доктор
физико-математических наук, Института проблем
машиноведения Российской академии наук, Главный
научный сотрудник, Лаборатория структурных и фазовых
превращений в конденсированных средах

Защита диссертации состоится в удаленном интерактивном режиме 06.12.2023 г. в 17:00 ссылка на публичную трансляцию защиты: <https://youtube.com/live/S4kxcwc4nPc?feature=share>.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета ИТМО по адресу:
Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, д. 9 и на сайте <https://dissovet.itmo.ru>.

Ученый секретарь диссертационного совета 07.22.00 Университета ИТМО, кандидат
физико-математических наук, Колодезный Евгений Сергеевич.

ITMO University



As a manuscript

Sosnin Ilya Mikhailovich

**A method of fabrication, structure, and
photocatalytic properties of ZnO nano- and
microobjects**

Speciality 1.3.8.

Condensed-matter physics (Physics and Mathematics)

Academic dissertation candidate of physics and mathematics

Supervisor:
Doctor of Physical-Mathematical Sciences, Professor
Romanov Alexey E.

Saint-Petersburg 2023

The research was carried out at: ITMO University.

Supervisor: Doctor of Physical-Mathematical Sciences, Professor
Romanov Alexey E.

Official opponents: Vinogradov Alexei Yurievich, Candidate of Physical and Mathematical
Sciences, Kumamoto University, professor, Magnesium Research Center

Osipov Andrey Viktorovich, Doctor of physical-mathematical sciences,
Institute for Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of
Sciences, Chief Researcher, Laboratory of Structural and Phase
Transformations in Condensed Media

The defense will be held on 06.12.2023 at 17:00 at the meeting of the ITMO University Dissertation
Council 07.22.15, <https://youtube.com/live/S4kxcwc4nPc?feature=share>.

The thesis is available in the Library of ITMO University, Lomonosova St. 9, Saint-Petersburg, Russia and
on <https://dissovet.itmo.ru> website.

Science Secretary of the ITMO University Dissertation Council 07.22.00, PhD in physics and mathematics,
Kolodeznyi Evgenii S.

Оглавление

Реферат	8
<i>Общая характеристика диссертации</i>	8
<i>Содержание работы</i>	13
<i>Выводы</i>	31
<i>Публикации по теме работы</i>	32
Synopsis	37
<i>General description of the thesis</i>	37
<i>Summary of the thesis</i>	42
<i>Conclusions</i>	57
<i>Publications on the topic of the thesis</i>	58
Введение	62
ГЛАВА 1. Основные свойства нано- и микрочастиц оксида цинка и методы их получения	68
1.1. Оксид цинка и области его применения	68
1.2. Влияние несовершенств кристаллического строения на свойства оксида цинка	71
1.3. Фотокаталитические свойства оксида цинка	76
1.4. Методы получения нано- и микрочастиц оксида цинка	80
1.5. Роль локализованных плазмон-поляритонов в фотокатализе	84
Заключение к Главе 1	86
ГЛАВА 2. Методы исследования свойств нано- и микрочастиц, использованные в работе	87
2.1. Инфракрасная спектроскопия	87
2.2. Метод диффузного отражения	87
2.3. Спектрофотометрия	88
2.4. Электронная микроскопия	89
2.5. Рентгеноструктурный анализ	89
2.6. Лазерная дифракция	91
2.7. Рентгенофлуоресцентный анализ	91
2.8. Спектрофлуориметрия	91

2.9. Метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ)	92
2.10. Дифференциально-сканирующая калориметрия.....	92
Заключение к Главе 2.....	93
ГЛАВА 3. Получение и исследование нанобъектов оксида цинка	94
3.1. Синтез нано- и микрочастиц оксида цинка	94
3.1.1. Материалы и оборудование, использованные в синтезе нано- и микрочастиц оксида цинка.....	94
3.1.2. Методика получения нано- и микрочастиц оксида цинка	95
3.1.3. Влияние качественного состава прекурсора на морфологию нано- и микрочастиц	96
3.1.4. Влияние интенсивности перемешивания реакционной смеси на морфологию нано- и микрочастиц.....	97
3.1.5. Влияние концентрации этиленгликоля в реакционной смеси на морфологию нано- и микрочастиц.....	98
3.1.6. Влияние молярного отношения щелочи к ионам цинка на характеристики нано- и микропластинок.....	100
3.1.7. Стадии формирования частиц оксида цинка в процессе синтеза	101
3.1.8. Синтез микрочастиц оксида галлия.....	102
3.2. Структура и свойства полученных частиц оксида цинка	102
3.2.1. Сферические частицы оксида цинка	103
3.2.2. Частицы оксида цинка в форме стержней	104
3.2.3. Частицы оксида цинка в виде пластинок	105
Заключение к Главе 3.....	109
ГЛАВА 4. Фотокаталитические свойства полученных нано- и микрочастиц оксида цинка	110
4.1. Методика проведения фотокаталитических испытаний	110
4.2. Получение и исследование наночастиц серебра	113
4.3. Результаты фотокаталитических испытаний нано- и микрочастиц оксида цинка	116
4.3.1. Контрольные эксперименты.....	116
4.3.2. Результаты фотокаталитических испытаний звездчатых частиц оксида цинка	118

4.3.3. Результаты фотокаталитических испытаний сферических частиц оксида цинка	119
4.3.4. Результаты фотокаталитических испытаний частиц оксида цинка в форме стержней.....	120
4.3.5. Результаты фотокаталитических испытаний пластинчатых частиц оксида цинка	121
4.4. Роль морфологии и дефектного строения в фотокаталитических свойствах нано- и микрочастиц оксида цинка	123
4.5. Получение массивного композиционного материала на основе нано- и микропластинок оксида цинка	127
Заключение к Главе 4.....	131
ГЛАВА 5. Практическое применение полученных нано- и микрочастиц оксида цинка	132
5.1. Испытания под действием солнечного света.....	132
5.2. Применение порошка оксида цинка массового производства в качестве фотокатализатора, предназначенного для очистки сточных вод от фенола.....	133
5.3. Антибактериальные свойства полученных наночастиц серебра.....	136
Заключение к Главе 5.....	137
Заключение к диссертации.....	138
<i>Выводы</i>	139
<i>Благодарность</i>	139
Список сокращений	140
Словарь терминов.....	141
Список литературы.....	143
Публикации по теме работы	154
Список рисунков	159

Реферат

Общая характеристика диссертации

Оксид цинка – кристаллический материал, стабильный при нормальных условиях только в виде одной аллотропной модификации, которая имеет структуру вюрцита. Эта структура является нецентросимметричной и в сочетании с сильно полярной химической связью обуславливает высокий пьезоэлектрический эффект. Оксид цинка является прямозонным полупроводником, имеет ширину запрещенной зоны 3,36 эВ [Morkoç H and Özgür Ü 2009 *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology* (Weinheim: Wiley-VCH)], что соответствует энергии фотона ближней ультрафиолетовой области спектра электромагнитного излучения. Уменьшение размеров кристалла оксида цинка до величин менее 100 нм приводит к заметному увеличению пьезоэлектрических констант [Zhao M-H, Wang Z-L and Mao S X *Nano Lett.* 4 (2004) 587–90], а также снижению интенсивности процессов рекомбинации электронов и дырок. Благодаря своим характеристикам нано- и микрочастицы оксида цинка наряду с технологиями, основанными на фото- и пьезоэлектрическом эффекте, находят применение в фотокаталитической очистке воды и воздуха.

Актуальность темы исследования обусловлена тем, что оксид цинка может поглощать излучение видимой области спектра за счет появления дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне, возникающих ввиду наличия искажений кристаллической решетки. Это свойство оксида цинка имеет не только теоретическую, но и практическую значимость. Наличие дефектов в полупроводниковых кристаллах расширяет диапазон электромагнитных волн, способных инициировать фотокаталитическую реакцию. В случае оксида цинка такой диапазон может включать волны видимой области спектра, а значит фотокаталитическая реакция в присутствии дефектного оксида цинка может протекать при облучении солнечной радиацией. Кислородная вакансия наряду с другими точечными дефектами обуславливает такое поглощение. Существуют разные оценки глубины залегания уровня кислородной вакансии: от 0,2 эВ

[Bateman T B *Journal of Applied Physics* 33 (1962) 3309–12] до 1 эВ [Janotti A and Walle C G V de *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 126501] ниже края зоны проводимости. Эффективным способом установления глубины залегания уровня является измерение длины волны электромагнитного излучения, под действием которого инициируется фотокаталитическая реакция. Добавление наночастиц серебра к дисперсным частицам оксида цинка способствует интенсификации фотокатализа. В диссертации экспериментально исследуется эволюция дефектной структуры нано- и микрочастиц оксида цинка и выявляется роль дефектов в процессах поглощения света такими нано- и микрообъектами.

Целью работы являлось установление влияния дефектной структуры и морфологии нано- и микрочастиц оксида цинка на фотокаталитические свойства в том числе в присутствии наночастиц серебра под действием электромагнитного облучения ультрафиолетового и видимого диапазонов.

Задачи работы включали:

1. Получение сферических, стержнеобразных, пластинчатых и звездчатых нано- и микрочастиц оксида цинка, а также наночастиц серебра методами коллоидной химии.
2. Исследование дефектной структуры, морфологии, фазового состава, элементного состава и зонной структуры полученных нано- и микрочастиц оксида цинка методами рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии, инфракрасной спектрометрии и спектрофотометрии ультрафиолетового и видимого диапазонов.
3. Исследование кинетики фотокаталитического процесса окисления фенола, растворенного в воде, под действием электромагнитного излучения ультрафиолетового и видимого диапазонов спектра при наличии нано- и микрочастиц оксида цинка в том числе совместно с наночастицами серебра
4. Разработка физической модели влияния дефектной структуры и морфологии нано- и микрочастиц оксида цинка на их фотокаталитическую активность в условиях воздействия электромагнитного облучения ультрафиолетового и видимого диапазонов спектра.

5. Получение композиционного фотокаталитически активного материала на основе исследованных нано- и микрочастиц оксида цинка.

Научная новизна работы заключается в том, что:

1. Выявлены условия формирования нано- и микрочастиц оксида цинка в форме стержней, сфер, звездчатых многогранников, а также пластинок с высокой плотностью дислокаций $\sim 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и кислородными вакансиями в результате химической реакции взаимодействия прекурсора цинка и гидроксида калия.

2. Показано, что отжиг при $650 \text{ }^\circ\text{C}$ нано- и микропластинок оксида цинка с исходной высокой плотностью дислокаций $\sim 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и кислородными вакансиями способствует сдвигу спектра поглощения электромагнитных волн в видимую область спектра.

3. Установлено, что поглощение электромагнитного излучения видимой части спектра нано- и микропластинками оксида цинка обусловлено кислородными вакансиями, расположенными вблизи краевых и смешанных дислокаций.

4. Показано, что использование наночастиц серебра, на поверхности которых при воздействии электромагнитным облучением с длиной волны 410–420 нм образуются локализованные плазмон-поляритоны, позволяет увеличить константу скорости фотокаталитического окисления фенола в три раза под действием электромагнитного излучения ультрафиолетовой области (длина волны 365 нм) и шесть раз под действием излучения видимой области (длина волны 410–420 нм).

Методы исследования

Для выполнения поставленных задач были использованы современные физико-химические методы исследования состава, структуры, морфологии и свойств полученных нано- и микрочастиц. Достоверность использованных методов показана далее в тексте автореферата.

Практическая значимость работы

1. Разработан химический метод получения нано- и микрочастиц оксида цинка разной морфологии размером от 20 до 300 нм, пригодных для использования

в качестве активного компонента солнечных панелей, композиционных материалов с полимерной матрицей, а также в качестве фотокатализатора.

2. Полученные нано- и микрочастицы оксида цинка в форме пластинок показали высокую фотокаталитическую активность под действием электромагнитного облучения видимой и ультрафиолетовой областей спектра в ходе окисления фенола, растворенного в воде в концентрации до 1 мг/л.

3. Изготовлены образцы композиционного фотокаталитически активного материала на основе полученных нано- и микрочастиц оксида цинка и оптически прозрачной полимерной матрицы из полидиметилсилоксана (ПДМС).

4. Разработан химический метод получения наночастиц серебра, на которых при воздействии электромагнитным излучением, формируется локализованный плазмон-поляритон с резонансной длиной волны больше 400 нм.

5. Показано, что полученные наночастицы серебра продемонстрировали высокую антибактериальную активность.

В ходе выполнения диссертационной работы было получено **2 патента**, которые указаны в конце автореферата.

Положения, выносимые на защиту

1. Нано- и микрочастицы оксида цинка в форме пластинок с высокой плотностью дислокаций $\sim 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и кислородными вакансиями формируются в водном растворе этиленгликоля в результате химического взаимодействия хлорида цинка и гидроксида калия при их молярном соотношении 1 к 15.

2. Отжиг нано- и микропластинок оксида цинка при 650 °С способствует перемещению кислородных вакансий к дислокациям, обладающим краевой компонентой, что приводит к образованию дефектного комплекса: дислокация с атмосферой кислородных вакансий.

3. Нано- и микропластинки оксида цинка проявляют фотокаталитическую активность под действием облучения видимой области электромагнитного спектра вследствие поглощения фотонов с длиной волны 410–420 нм кислородными вакансиями, расположенными вблизи дислокаций, обладающих краевой компонентой.

Апробация работы

- Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы», **Уфа, Россия, 2016.**
- *42nd FEBS Congress, Jerusalem, Israel, 2017.*
- VIII Международная школа «Физическое материаловедение», **Тольятти, Россия, 2017.**
- 13-й Международный водный форум «Вода: Экология и технология» *Экватэк, Москва, Россия, 2018.*
- III Scientific-Technological Symposium “Catalytic hydroprocessing in oil refining”, **Lyon, France, 2018.**
- The international conference “Advanced materials week”, **Saint Petersburg, Russia, 2019.**
- VIII Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», **Москва, Россия, 2019.**
- IX Международная школа «Физическое материаловедение», **Тольятти, Россия, 2019.**
- The 2d International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments “ComPhysChem’20”, **Samara, Russia, 2020.**
- 50-я Научная и научно-методическая конференция Университета ИТМО, **Санкт-Петербург, Россия, 2021.**
- X Международная школа «Физическое материаловедение», **Тольятти, Россия, 2021.**
- 51-я Научная и научно-методическая конференция Университета ИТМО, **Санкт-Петербург, Россия, 2022.**
- XI Конгресс молодых ученых, **Санкт-Петербург, Россия, 2022.**
- 52-я Научная и научно-методическая конференция Университета ИТМО, **Санкт-Петербург, Россия, 2023.**
- XII Конгресс молодых ученых, **Санкт-Петербург, Россия, 2023.**

Достоверность полученных результатов обеспечена применением современных точных физико-химических экспериментальных методов исследования морфологии, внутренней структуры, оптических и фотокаталитических свойств нано- и микрочастиц. Для проведения исследований использовалось современное аналитическое поверенное оборудование. Полученные экспериментальные данные сопоставлялись с данными, описанными в научной литературе, в тех случаях, где это было возможно.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 9 статей в журналах, индексируемых в Scopus/Web of Science/РИНЦ, из них 3 статьи опубликованы в отечественных журналах и 6 статей – в зарубежных журналах. Кроме того, опубликовано 15 статей в материалах конференций. Список опубликованных работ приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора состоит в анализе научной литературы по теме диссертации, в разработке методов получения нано- и микрочастиц, в проведении исследований их структуры, свойств и фотокаталитической активности, анализе и обсуждении результатов экспериментов и написании научных публикаций по теме диссертации.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка использованных источников. Работа изложена на 162 страницах, включает в себя 28 рисунков, 3 таблицы. Список использованной литературы включает в себя 111 источников.

Содержание работы

Во *введении* обосновывается актуальность темы диссертации, ставятся цель и задачи научных исследований, формулируется научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

Первая глава «Основные свойства нано- и микрочастиц оксида цинка и методы их получения» состоит из пяти разделов. Раздел 1.1 «Оксид цинка и области

его применения» начинается с описания кристаллического строения исследуемой в работе аллотропной модификации оксида цинка. Эта модификация имеет структуру вюрцита и описывается пространственной группой $R\bar{6}_3mc$ [Morkoç H and Özgür Ü 2009 *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology* (Weinheim: Wiley-VCH)], относящейся к гексагональной сингонии. Элементарная ячейка вюрцита имеет одно выделенное направление $[0001]$, совпадающее с поворотной осью шестого порядка, вследствие чего оксид цинка демонстрирует анизотропию физических свойств. Тензор пьезоэлектрических коэффициентов вюрцита имеет три независимых компоненты $e_{33} = 1,321$ Кл/м², $e_{31} = -0,573$ Кл/м² и $e_{15} = -0,48$ Кл/м². В случае приложения механической нагрузки в направлении $[0001]$ компоненты e_{33} и e_{31} отвечают за поляризацию, вызванную продольной и поперечной деформацией соответственно. Третья компонента e_{15} описывает поляризацию, возникающую вследствие деформации сдвига.

Оксид цинка является прямозонным полупроводником. Величина удельного электросопротивления бездефектного оксида цинка в зависимости от кристаллографического направления отличается в 4–10 раз, она составляет 1,6 и 17 Ом·см направлениях $[0001]$ и типа $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ соответственно. Носителями заряда в оксиде цинка выступают электроны, поскольку его уровень Ферми расположен на 0,2 эВ ниже края зоны проводимости. Ширина запрещенной зоны оксида цинка составляет 3,36 эВ, что соответствует энергии фотона электромагнитного излучения ближней ультрафиолетовой части спектра. Коэффициент оптического поглощения оксида цинка составляет 10^{-5} см⁻¹ ($\lambda=365$ нм), поэтому глубина проникновения фотонов в кристалл составляет 100 нм. В завершении раздела перечисляются основные области применения оксида цинка, такие как: в технологиях, основанных на фото- и пьезоэлектрическом эффекте, а также фотокаталитической очистке воды и воздуха.

В разделе 1.2 «Влияние несовершенств кристаллического строения на свойства оксида цинка» рассматриваются эффекты, вызванные точечными дефектами и дислокациями. Кислородная вакансия способствуют появлению дополнительного локального уровня энергии в запрещенной зоне. В разделе

приводятся разные оценки этой энергии. Уровень расположен ниже края зоны проводимости на значение равное от 0,2 эВ [S. B. Zhang et al, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 075205] до 1 эВ [Anderson J. and Chris G Van de Walle, *Reports on Progress in Physics*. 72 (2009) 126501], поэтому кислородная вакансия сдвигает спектр поглощения оксида цинка в видимую область. В отличие от вакансии, дислокация является линейным дефектом, поэтому локальные дополнительные уровни, обусловленные оборванными химическими связями, располагаются вдоль ее линии и выстраиваются в цепочку. В оксиде цинка краевая дислокация выступает в качестве проводника электронов [Шувалов Л.А., *Современная кристаллография*. т.4. (1981) 496] и способствует выходу электронов на поверхность кристалла. Электропроводность оксида цинка возрастает с увеличением плотности таких дислокаций.

На свойства полупроводника оказывают влияние также атмосферы, образованные точечными дефектами вблизи дислокаций [Peter Y.Yu., Manuel Cardona, *Fundamentals of semiconductors. Physics and material properties*. (2005) 636]. В оксиде цинка ввиду полярности химической связи между дислокацией и точечным дефектом помимо упругого взаимодействия действуют также и электрические силы. Как описано в работе [Новиков И.И., *Дефекты кристаллического строения металлов*. (1983) 232] краевая и смешенная дислокации представляют собой электрический диполь. Вблизи края экстраплоскости положительно заряжена область сжатия, поэтому кулоновские силы отталкивают одноименно заряженные кислородные вакансии от этой области. При этом силы упругого взаимодействия притягивают вакансию в область сжатия, как это показано в работе [Хирт Дж., Лоте И. *Теория дислокаций*. (1972) 600]. Таким образом на кислородную вакансию, расположенную вблизи края экстраплоскости действуют две противоположные по направлению силы. Равновесие этих двух сил является условием образования атмосферы Коттрелла.

В разделе 1.3 «Фотокаталитические свойства оксида цинка» обсуждается механизм фотокатализа, заключающийся в воздействии фотоэлектронов на химические вещества. В разделе перечисляются структурные характеристики,

определяющие фотокаталитическую активность оксида цинка, проводятся аналогии с другими полупроводниками. Среди обозначенных характеристик выделяют величину удельной поверхности, морфологию и дефектную структуру образцов оксида цинка. Повышение интенсивности фотокаталитического процесса достигается путем увеличения удельной поверхности кристалла оксида цинка. Использование фотокатализатора в виде дисперсных частиц нано- и микромасштаба позволяет не только поднять величину площади активной поверхности, но и снизить вероятность рекомбинации фотоэлектронов и дырок. Морфология частиц оксида цинка сказывается на скорости фотокатализа благодаря отличию в огранке. В разделе приводятся примеры сравнения фотокаталитической активности частиц, имеющих форму: пластинок и стержней. Ряд авторов утверждают, что наибольшую активность проявляют нанопластины оксида цинка, поскольку они преимущественно огранены кристаллографическими плоскостями (0001), в которых могут располагаться краевые дислокации, однако, существует и иная точка зрения, в соответствии с которой наибольшей активностью обладают плоскости типа $\{10\bar{1}0\}$. Примесные атомы в кристалле оксида цинка изменяют спектральный диапазон электромагнитного облучения, инициирующего фотокаталитическую реакцию, а кислородные вакансии в случае отсутствия дислокаций повышают скорость фотокатализа за счет увеличения концентрации свободных электронов, т.к. проявляют донорные свойства в оксиде цинка. В завершение раздела приводятся примеры того, как наличие индивидуальной дислокации в полупроводнике способствует повышению фотокаталитической активности [S.I. Cha et al, *Nanoscale*. 5 (2013) 753]. Формулируются предположения об аналогичном эффекте для оксида цинка.

В разделе 1.4 «Методы получения нано- и микрочастиц оксида цинка» раскрывается влияние условий формирования кристаллов оксида цинка на их размер, морфологию и структуру. Основное внимание уделяется методам коллоидной химии, в которых рост кристаллов инициируется химической реакцией взаимодействия прекурсора цинка и щелочи. В ходе этого взаимодействия гидроксид цинка выпадает в осадок и впоследствии подвергается термической

деструкции с образованием дисперсных частиц или пленок оксида цинка. Приводятся условия формирования частиц оксида цинка (природа прекурсора цинка, температура, молярное отношение реагирующих веществ, состав жидкой среды, наличие дополнительных поверхностно-активных веществ и др.). Анализируется, как изменение этих условий позволяет управлять скоростью формирования частиц, а значит и степенью их дефектности. Последующий отжиг наночастиц оксида цинка, не содержащих дислокации, при разных температурах (от 250 °С до 400 °С) способствует увеличению их фотокаталитической активности за счет диффузии кислородных вакансий из глубины кристалла в поверхностные слои [B. Tanujjal et al, *Catalysis Today*. 284 (2017) 11]. При дальнейшем увеличении температуры отжига наблюдается снижению фотокаталитической активности ввиду уменьшения концентрации кислородных вакансий.

В разделе 1.5 «Роль локализованного плазмон-поляритона в фотокатализе» рассматривается механизм интенсификации фотокаталитической реакции, реализуемой при контакте наночастицы благородного металла и частицы полупроводника. Ускорение фотокаталитической реакции происходит в результате передачи импульса от локализованного плазмон-поляритона к фотоэлектрону полупроводника. Фотоэлектрон участвует в фотокаталитической реакции. Наибольший эффект наблюдается в случае, если энергия плазмонного резонанса соответствует величине ширины запрещенной зоны фотокатализатора. По этой причине в работе используются наночастицы серебра, поскольку пик плазмонного резонанса водных дисперсий этих частиц, принимает значение от 380 до 440 нм. Этот диапазон включает длины волн электромагнитного излучения, соответствующие значению ширины запрещенной зоны оксида цинка и значениям энергий дополнительных локальных уровней, вызванных кислородными вакансиями в оксиде цинка.

В разделе перечисляются химические методы получения наночастиц серебра, реализуемые в жидких средах. Эти методы основываются на химической реакции восстановления ионов серебра с образованием нейтральных атомов и последующей кристаллизацией. Размер и морфология регулируются путем варьирования условий

протекания реакции синтеза, таких как молярное соотношение и концентрация реагирующих в растворе веществ [Zhang W, Qiao X, Chen J and Wang H *Journal of Colloid and Interface Science* 302 (2006) 370–3], а также наличие дополнительных поверхностно-активных веществ [Naderi O, Nyman M, Amiri M and Sadeghi R *Journal of Molecular Liquids* 273 (2019) 645–52], [Zhao T, Sun R, Yu S, Zhang Z, Zhou L, Huang H and Du R *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 366 (2010) 197–202].

Во второй главе «Методы исследования свойств нано- и микрочастиц, использованные в работе» приведено описание измерительного оборудования и режимов, которые были использованы для изучения фазового и элементного состава, структуры, размеров, морфологии, а также оптических и фотокаталитических свойств. Метод инфракрасной спектроскопии, реализованный при помощи спектрометра **IR-Tracer-100 Fourier Transform** (Shimadzu, Япония), был использован для регистрации поглощения электромагнитного излучения инфракрасного диапазона с целью выявления наличия примесей гидроксида цинка в частицах оксида цинка. При помощи метода спектрофотометрии, реализованного на спектрофотометре **UV-2600** (Shimadzu, Япония) были получены значения края поглощения электромагнитного излучения частицами оксида цинка и величины пиков плазмонного резонанса наночастиц серебра. Электронная микроскопия, в частности сканирующая **CarlZeiss** (Sigma, Германия) и просвечивающая **JEM-2100F** (Jeol, Япония), была использована для исследования морфологии и размеров полученных нано- и микрочастиц. Метод рентгеноструктурного анализа, осуществленный при помощи дифрактометра **XRD 7000** (Shimadzu, Япония), был применен для определения фазового состава и дефектного строения нано- и микрочастиц. Лазерная дифракция водных суспензий, содержащих полученные нано- и микрочастицы, была изучена при помощи анализатора **Sald-2300** (Shimadzu, Япония) для определения распределения частиц по размерам. Метод рентгенофлуоресцентного анализа был использован для изучения элементного состава нано- и микрочастиц. Реализация метода осуществлялась при помощи спектрометра **EDX-8000 Energy** (Shimadzu, Япония).

Концентрация фенола, растворенного в воде, определялась путем регистрации характерного флуоресцентного пика при помощи *метода спектрофлуориметрии*, реализованного на приборе **RF-6000** (Shimadzu, Япония). Величина удельной поверхности нано- и микрочастиц была установлена на приборе **Surfer** (Thermo Scientific, США) при помощи *метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ)*, основанного на измерении величины физической адсорбции азота. *Метод дифференциально-сканирующей калориметрии* был реализован при помощи прибора **X-DSC 7000** (Hitachi, Япония) для изучения термодинамики структурных преобразований в нано- и микрочастицах оксида цинка в процесс отжига.

Третья глава «Получение и исследование нано- и микрочастиц оксида цинка» состоит из двух разделов. В разделе 3.1 «Получение нано- и микрочастиц оксида цинка» описан метод синтеза оксида цинка в виде дисперсного порошка, опубликованный в работах *A1, K1, K2* и запатентованный в форме изобретения *III*. Метод основан на взаимодействии прекурсора цинка с гидроксидом калия в водном растворе этиленгликоля при нагревании с последующим отжигом полученного осадка. В качестве прекурсора были использованы ацетат и хлорид цинка. Концентрация этиленгликоля в воде составила от 25 до 40 % масс. Параметры синтеза представлены в Таблице 1. В ходе взаимодействия образовывался гидроксид цинка, который деградировал с образованием кристаллов оксида цинка, выпадавших в виде белого осадка. Полученный порошок был разделен на несколько частей и отожжён при температурах 200 °С и 650 °С для устранения примесей гидроксида цинка и модификации дефектного строения. Отжиг осуществлялся на воздухе в три стадии: нагрев, выдержка и охлаждение в печи. Длительность нагрева и выдержки составила по три часа. Предложенный метод синтеза был также использован для получения дисперсных микрочастиц оксида галлия и описан в работах *A2, K3-K6*.

Таблица 1 – Влияние условий формирования нано- и микрочастиц оксида цинка на их морфологию

Температура синтеза, °С	Концентрация этиленгликоля в водном растворе, % масс	Прекурсор цинка	Скорость перемеш., об/мин	Морфология частиц оксида цинка
70	25	Ацетат	1500	Сферическая
70	25	Ацетат	600	Стержнеобразная
40-70	25	Хлорид	600	Пластинчатая
70	30-45	Хлорид	600	Звездчатая

В разделе 3.2 «Морфология, структура и свойства частиц оксида цинка» приведены сведения о полученных частицах. Образцы представляли собой порошки нано- и микрочастиц оксида цинка со структурой вюрцита вне зависимости от условий формирования. Дефектное строение полученных частиц было исследовано при помощи метода рентгеноструктурного анализа. В Таблице 2 обобщены данные о структурных характеристиках нано- и микропластинок до и после отжига. Представленные данные показали, что отжиг способствовал изменению морфологии, привел незначительному увеличению среднего размера частиц с 120 до 140 нм и существенно снизилась величина удельной поверхности частиц с $31,68 \pm 0,28$ до $9,06 \pm 0,38$ м²/г. Такое заметное снижение величины удельной поверхности являлось следствием деструкции наночастиц гидроксида цинка, которые сохранились стабильными в ходе синтеза и присутствовали в образцах до того, как они были отождены.

Таблица 2 – Структурные характеристики полученных нано- и микропластинок оксида цинка

№	Характеристики нано- микропластинок оксида цинка		До отжига	После отжига при 650 °С
1	Средний размер, нм		120	140
2	Удельная поверхность, м ² /г		31,68±0,28	9,06±0,38
3	Фазовый состав		Оксид цинка Р6 ₃ тс с примесями гидроксида цинка	Оксид цинка Р6 ₃ тс
4	Элементный состав		Zn, O	Zn, O
5	Параметр решетки, Å	a	3,251	3,251
		c	5,209	5,206
		c/a	1,603	1,601
6	Средний размер областей когерентного рассеяния, нм		18,4±1,4	28,5±1,9
7	Плотность дислокаций, м ⁻² · 10 ¹⁵		1,5±0,3	0,6±0,1

На Рис. 1 представлены спектры поглощения в инфракрасной (ИК) и ультрафиолетовой областях, а также график сканирующей дифференциальной калориметрии (ДСК) полученных нано- и микропластинок. Обработка рентгеновских диффрактограмм осуществлялась при помощи построения графиков “Strain size plot” (Рис. 1а), размер областей когерентного рассеяния (ОКР) был определен по значению угла наклона полученных линейных зависимостей, плотность дислокаций была равна отношению единицы к квадрату размера ОКР, а точка пересечения линейных зависимостей с осью «у» позволило рассчитать величину микродеформаций. Полученные данные свидетельствуют об изменении размера областей когерентного рассеяния с 18,4±1,4 до 28,5±1,9 нм и плотности дислокаций с $(1,5±0,3) \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ до $(0,6±0,1) \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$. Результаты ДСК (Рис. 1б) показали два эндотермических пика при температурах 118 °С и 232 °С, что соответствовало наличию двух аллотропных модификаций гидроксида цинка.

Ширина запрещенной зоны оксида цинка в виде нанопластинок до и после отжига незначительно изменилась с 3,31 на 3,29 эВ (Рис. 1в). На графике ИК (Рис. 1г) показано два пика 3380 см^{-1} и 3390 см^{-1} , соответствующих веществам, содержащим гидроксильную группу. Отжиг при 200 $^{\circ}\text{C}$ способствовал исчезновению пика 3380 см^{-1} , что подтвердило предположение о природе пика.

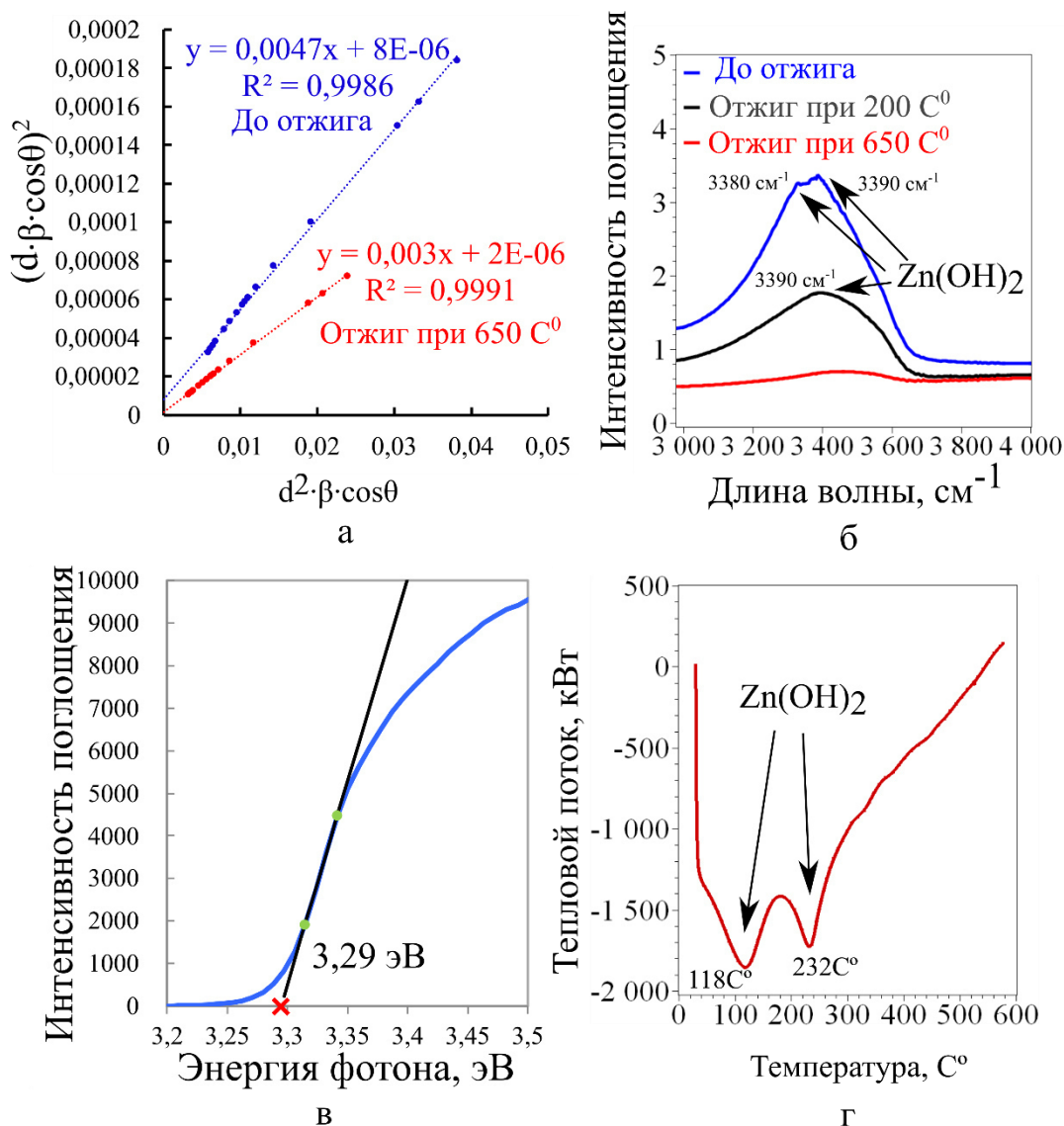


Рис. 1 – Характеристики полученных нанопластинок оксида цинка. (а) графики Strain Size Plot, (б) спектр инфракрасного поглощения, (в) спектр ультрафиолетового поглощения, (г) кривая дифференциально-сканирующей калориметрии

На Рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы, гистограммы распределения пластинок по размерам и изображения, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии нанопластинок оксида цинка до и после отжига при 650 °С.

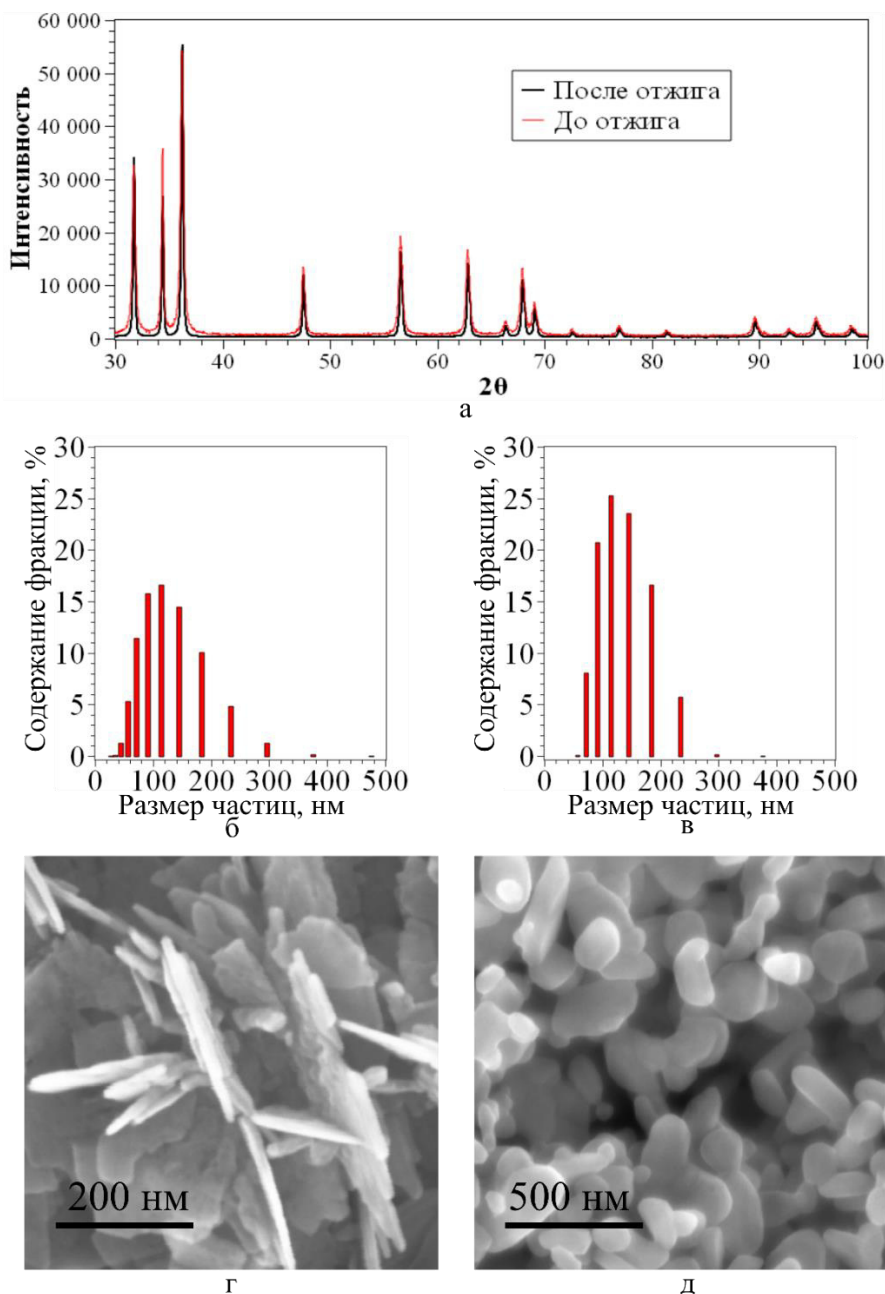


Рис. 2 – Характеристики полученных нанопластинок оксида цинка: левая колонка данные до отжига, правая – после отжига при 650 °С. (а) рентгеновские дифрактограммы, (б, в) гистограммы распределения по размерам, (г, д) изображения, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа

Четвертая глава «Фотокаталитические свойства полученных нано- и микрочастиц оксида цинка» состоит из пяти разделов.

В разделе 4.1 «Метод проведения фотокаталитических испытаний» описано устройство лабораторных установок, которые были использованы для исследования фотокаталитической активности полученных частиц оксида цинка. Метод проведения испытаний описан в работах автора диссертации *A3* и *A4*. Фотокаталитические испытания под действием излучения видимой части спектра осуществлялись в установке, оснащенной светофильтром, поглощавшем электромагнитное излучение с длиной волны короче 410 нм. Таким образом вода, содержащая фенол и частицы оксида цинка, была подвержена облучению светом с энергией фотона 2,95 эВ и ниже. Исходная концентрация фенола в растворе составляла 1 мг/л, концентрация частиц оксида цинка – 1 гр/л, концентрация наночастиц серебра – 0,01 гр/л (1% от содержания фотокатализатора).

В разделе 4.2 «Получение и исследование наночастиц серебра» описан метод синтеза наночастиц серебра, опубликованный в работах *A5*, *K7* и *K8*. Метод был основан на реакции химического восстановления ионов серебра до атомов с последующей кристаллизацией в присутствии поверхностно-активных веществ. Частицы были получены в результате взаимодействия между нитратом серебра и гидразином в водном растворе в присутствии олеата калия. Дальнейшая подготовка водного раствора была осуществлена путем извлечения экстракцией олеата калия в неполярный органический растворитель для предотвращения влияния поверхностно-активных веществ на фотокатализ в ходе адсорбции на поверхности частиц оксида цинка. На Рис. 3 показано изображение наночастиц, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа и спектр оптического поглощения водного раствора наночастиц серебра. Полученные частицы имели диаметр от 10 до 30 нм (Рис. 3а), пик оптического поглощения водного раствора частиц имел значение 412 нм (Рис. 3а).

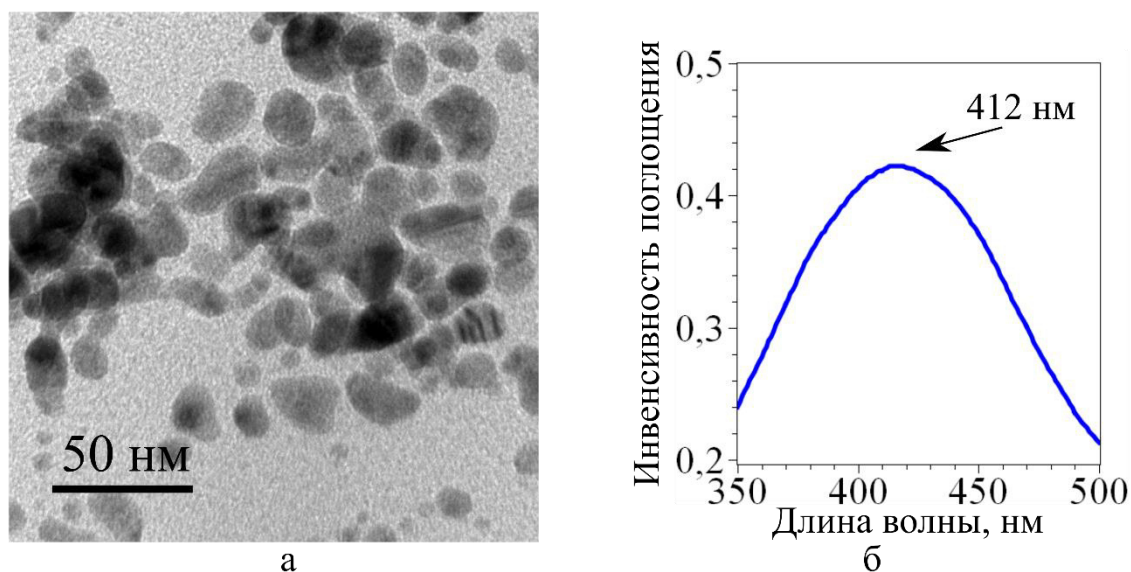


Рис. 3 – Характеристики наночастиц серебра, (а) изображения, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа, (б) спектр оптического поглощения водного раствора наночастиц серебра

Роль наночастиц, проявляющих эффект плазмонного резонанса, в фотокатализе была количественно оценена путем исследования фотоэлектрических свойств тонких пленок оксида цинка, покрытых наночастицами серебра под ультрафиолетовым облучением. Было установлено, что наночастицы серебра позволили увеличить силу тока, возникающего в слое оксида цинка в пять раз с 0,11 мА до 0,50 мА. Результаты исследований опубликованы в работе *А6*.

В разделе 4.3 «Результаты фотокаталитических испытаний нано- и микрочастиц оксида цинка» представлены данные об активности полученных фотокатализаторов под действием излучения видимого и ультрафиолетового диапазонов спектра на примере химической реакции окисления фенола. Данные испытаний приведены в работах *А1, А4, К9-К11*. Экспериментально доказано, что морфология частиц оксида цинка оказывает влияние на скорость фотокаталитического окисления. Константа скорости окисления фенола составила $0,4 \pm 0,10 \text{ час}^{-1}$, $0,6 \pm 0,10 \text{ час}^{-1}$, $0,9 \pm 0,40 \text{ час}^{-1}$, для наностержней, сферических наночастиц и нано- микропластинок соответственно. Все полученные частицы были подвержены отжигу при 650 °С и далее испытаны на фотокаталитическую

активность. После отжига константа скорости составила $0,4 \pm 0,10 \text{ час}^{-1}$, $1,8 \pm 0,50 \text{ час}^{-1}$, $1,9 \pm 0,06 \text{ час}^{-1}$ для наностержней, сферических наночастиц и нано- и микропластинок соответственно. Величина удельной поверхности составила до отжига: $28,35 \pm 0,34 \text{ м}^2/\text{г}$, $32,49 \pm 0,59 \text{ м}^2/\text{г}$, $31,68 \pm 0,28 \text{ м}^2/\text{г}$; после отжига $29,65 \pm 0,43 \text{ м}^2/\text{г}$, $31,26 \pm 0,59 \text{ м}^2/\text{г}$, $9,06 \pm 0,38 \text{ м}^2/\text{г}$ для наностержней, сферических наночастиц и нано- микропластинок соответственно.

На Рис. 4 показаны кинетические кривые фотокаталитического окисления фенола в присутствии пластинок оксида цинка. Было показано, что пластинки, которые были отожжены при $650 \text{ }^\circ\text{C}$, показали фотокаталитическую активность под действием облучения видимой области с длиной волны 410 нм (Рис. 4б). Частицы с другой морфологией после отжига в аналогичных условиях не продемонстрировали такой активности.

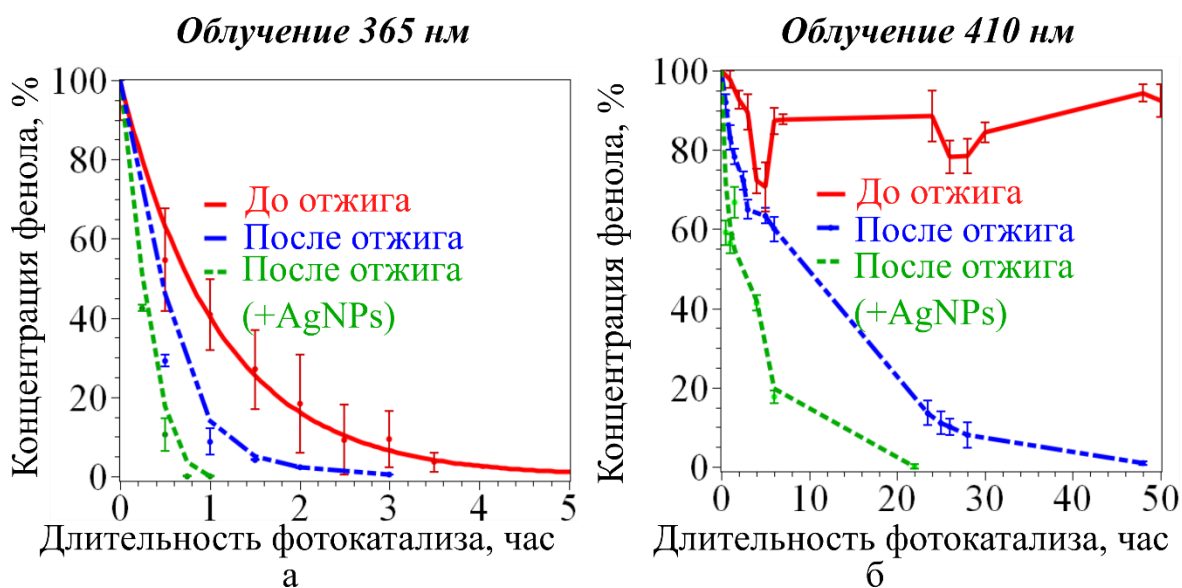


Рис. 4 – Кинетические кривые фотокаталитического окисления фенола в присутствии синтезированных нано- и микропластинок оксида цинка, а также в присутствии отожженных при $650 \text{ }^\circ\text{C}$ нано- и микропластинок оксида цинка как отдельно, так и совместно с наночастицами серебра: (а) под действием ультрафиолетового облучения, (б) под действием облучения видимого диапазона

В Таблице 3 сопоставлены данные кинетики фотокаталитического процесса со структурными характеристиками нано- и микропластинок оксида цинка, которые

были использованы в испытаниях, вместе с наночастицами серебра и без них. Использование наночастиц серебра вместе с нано- и микрочастицами в фотокатализе, позволило увеличить константу скорости в шесть раз с $0,05 \pm 0,01$ час⁻¹ до $0,3 \pm 0,01$ час⁻¹ при облучении фотонами видимого диапазона, и в три раза с $1,9 \pm 0,06$ час⁻¹ до $7,1 \pm 0,66$ час⁻¹ при облучении фотонами ультрафиолетового диапазона.

Таблица 3 – Влияние структурных характеристик нано- и микропластинок оксида цинка на фотокаталитическую активность

Характеристики нано- и микропластинок оксида цинка		До отжига	После отжига при 650 °С
Константа скорости окисления фенола, час ⁻¹	УФ излучение (365 нм)	0,9±0,40	1,9±0,06
	УФ излучение (365 нм) совместно с AgNPs	-	7,1±0,66
	Видимое излучение (410 нм)	-	0,05±0,01
	Видимое излучение (410 нм) совместно с AgNPs	-	0,3±0,01
Ширина запрещенной зоны, эВ		3,31	3,29
Площадь удельной поверхности, м ² /г		31,68±0,28	9,06±0,38
Средний размер частиц, нм		120	140
Размер областей когерентного рассеяния, нм		18,4±1,4	28,5±1,9
Микродеформация, ϵ_0		0,0014	0,0007
Плотность дислокаций, м ⁻² · 10 ¹⁵		1,5±0,3	0,6±0,1

В разделе 4.4 «Роль дефектного строения в фотокаталитических свойствах нано- и микрочастиц оксида цинка» описан механизм адсорбции фотонов видимой части спектра полученными нано- и микрочастицами оксида цинка в форме пластинок. На Рис. 5 показана схема, иллюстрирующая этот механизм, приведенный в работе А7. Фотон поглощается кислородной вакансией, в результате чего активированный фотоэлектрон двигается вдоль линии дислокации к поверхности кристалла оксида цинка и принимает участие в фотокаталитической реакции. На Рис. 5 фотоэлектрон обозначен зеленой окружностью со знаком «минус».

Отжиг нанопластинок оксида цинка способствовал увеличению среднего размера областей когерентного рассеяния за счет образования дислокационных стенок. Одновременно при этой температуре происходит диффузия кислородных вакансий к дислокациям. Результаты экспериментов показали, что энергия фотона, активирующего фотокаталитический процесс равна 2,95 эВ. При этом ширина запрещенной зоны использованных в работе фотокатализаторов составила 3,30 эВ. Следовательно, глубина залегания дополнительного уровня, обусловленного кислородной вакансией, составила 0,35 эВ ниже края зоны проводимости.

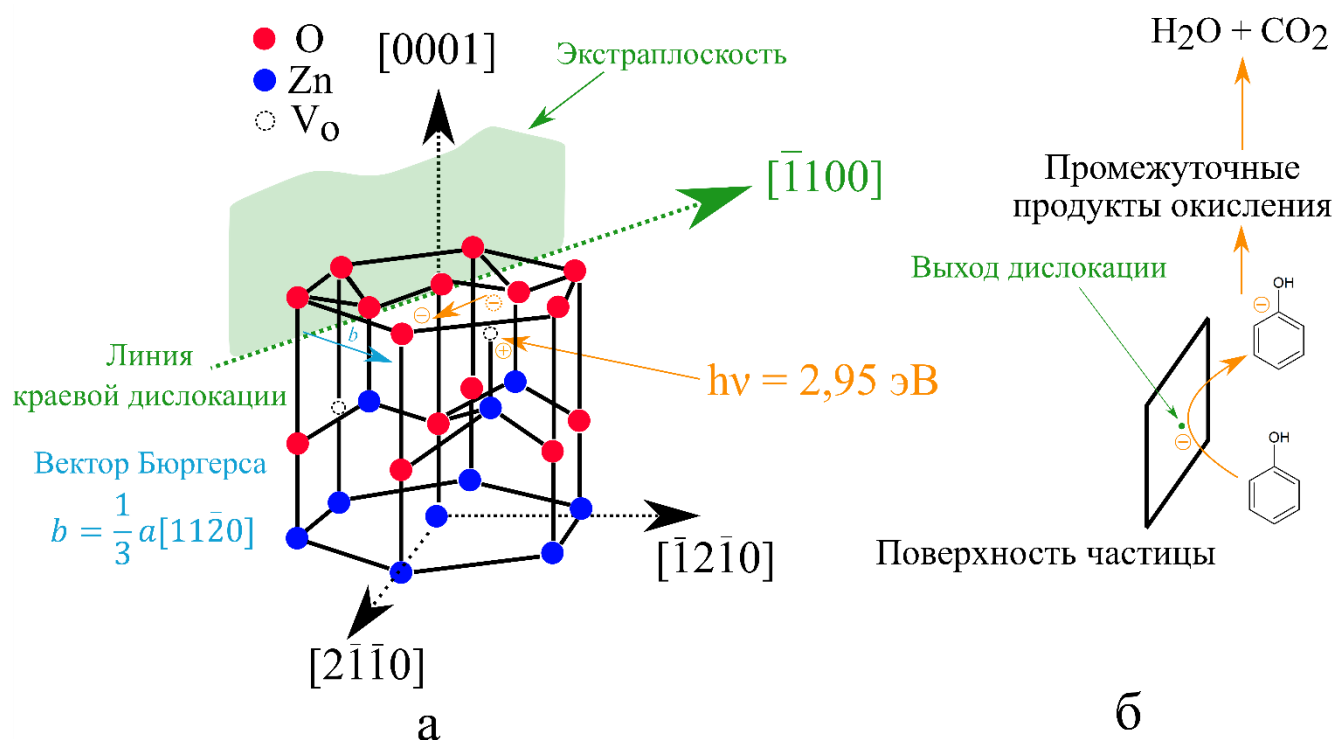


Рис. 5 – Схема влияния дефектного строения оксида цинка на поглощение фотонов электромагнитного излучения видимой области спектра. (а) Элементарная ячейка оксида цинка, на которой изображена краевая дислокация, лежащая в плоскости (0001) и кислородная вакансия, (б) поверхность частицы оксида цинка, на которой протекает фотокаталитический процесс

Роль дефектов в фотокатализе была экспериментально подтверждена на примере окисления фенола в присутствии дисперсных частиц оксида цинка, средний размер которых достиг 44 мкм. Частицы были получены методом растворного самовоспламеняющегося высокотемпературного синтеза (СВС),

описание которого приведено в работах *A8* и *K12*. Высокая дефектность обеспечивалась быстрой скоростью синтеза, поэтому большой размер частиц не воспрепятствовал проявлению фотокаталитической активности. Результаты фотокаталитических испытаний порошков оксида цинка, полученных методом СВС, приведены в работе *A8*.

В разделе 4.5 «Получение массивного композиционного материала на основе нано- и микропластинок оксида цинка» описана методика закрепления нано- и микропластинок оксида цинка на поверхности полимерного носителя, основной которого являлся полидиметилсилоксана (ПДМС). Данный полимерный носитель был выбран из набора материалов на основании проведения обзора научной литературы, опубликованного в виде авторской статьи *A9*. Ввиду своей инертности к воде, оптической прозрачности в видимой и ультрафиолетовой областях спектра электромагнитного излучения ПДМС наилучшим образом подошел для использования в качестве носителя нано- и микрочастиц фотокатализатора.

На Рис. 6 представлен спектр оптического пропускания полученного композиционного материала. Ввиду незначительного количества фотокатализатора (0,1 % масс) композиционный материал остался прозрачным. Это может быть использовано для создания многослойной фотокаталитической ячейки. Константа скорости фотокаталитического процесса под действием облучения видимым светом в присутствии полученного материала оказалась равной $0,05 \text{ час}^{-1}$, что сопоставимо с константой скорости в случае использования нано- и микропластинок оксида цинка в виде порошка, диспергированного в воде. При этом в случае использования композиционного материала концентрация частиц фотокатализатора составила 0,003 гр/л, а в случае использования порошка – 1 гр/л. Таким образом представленный материал позволил снизить расход фотокатализатора за счет предотвращения процессов агломерации частиц в ходе фотокатализа. Результаты опубликованы в работах *A4*, *K13* и *K14*.

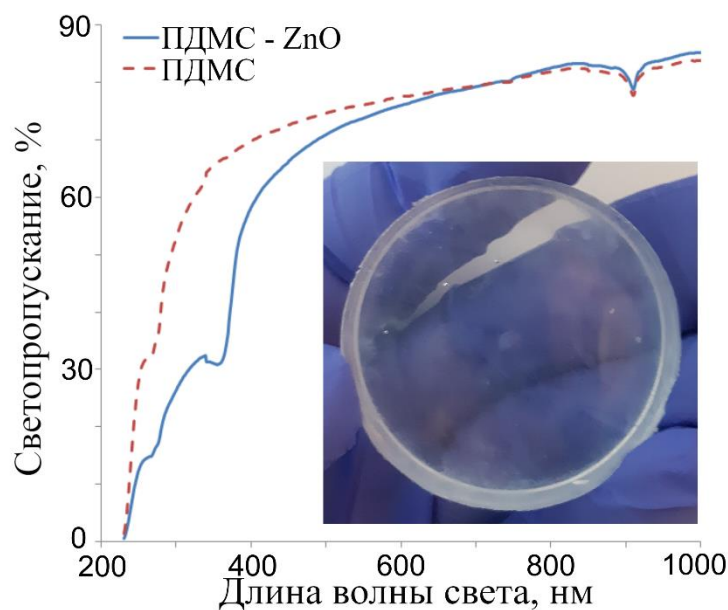


Рис. 6 – Спектр оптического пропускания образца полученного фотокаталитического композиционного материала

В пятой главе «Практическое применение полученных нано- и микрочастиц оксида цинка» приведены данные о применении полученных частиц оксида цинка в процессах очистки воды от токсичных органических веществ, в частности, в процессах финальной очистки сточных вод нефтехимических предприятий, содержащих фенол и нефтепродукты. Показана высокая эффективность изученных фотокатализаторов, а также представлены патенты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы. Перспективы применения полученных материалов в технологии промышленной очистки сточных воды описаны в работе *K15*.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

1. Определены оптимальные условия химической реакции формирования дефектных нано- и микрочастиц оксида цинка, протекающей в водном растворе этиленгликоля.
2. Разработан метод получения нано- и микрочастиц оксида цинка разной морфологии размером от 20 до 300 нм с высокой плотностью дислокаций $\sim 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и содержащие кислородные вакансии.
3. Показано, что в ходе отжига в полученных нано- и микрочастицах, имеющих форму пластинок, при температуре 650 °С вследствие внутренних

процессов перераспределения осуществляется взаимодействие кислородных вакансий с дислокациями, обладающими краевой компонентой.

4. Выявлено, что нано- и микропластинки, содержащие кислородные вакансии вблизи краевых и смешанных дислокаций, проявляют фотокаталитическую активность под действием облучения фотонами видимого диапазона с длиной волны 410–420 нм.

5. Предложен способ изготовления фотокаталитически активного композиционного материала на основе полидиметилсилоксана и полученных нано- и микропластинок оксида цинка.

Выводы

1. Нано- и микропластинки оксида цинка с высокой плотностью дислокаций $\sim 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и кислородными вакансиями формируются в жидкой среде в ходе химической реакции взаимодействия хлорида цинка и гидроксида калия, протекающей при высокой скорости. Высокая скорость формирования пластинок обусловлена рядом факторов, таких как: высокое молярное отношение щелочи к прекурсор (15 к 1), и оптимальный состав жидкой среды: 25% водного раствора этиленгликоля.

2. Структурные трансформации нано- и микропластинок оксида цинка с высокой плотностью дислокаций $\sim 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и кислородными вакансиями происходят в ходе отжига при 650°C вследствие внутренних процессов взаимодействия кислородных вакансий и с дислокациями, что приводит к образованию дефектного комплекса: дислокация с атмосферой кислородных вакансий.

3. Нано- и микропластинки оксида цинка проявляют фотокаталитическую активность под действием электромагнитного излучения видимой области спектра вследствие поглощения фотонов с длиной волны 410–420 нм кислородными вакансиями, расположенными вблизи дислокаций, обладающих краевой компонентой, и транспортировке фотоэлектронов к поверхности кристалла вдоль линии дислокации.

Публикации по теме работы

Публикации в научных изданиях, входящих в международные системы цитирования Scopus/Web of Science/РИНЦ:

A1. **Sosnin I.M.** ZnO photocatalyst active in the visible light / Sosnin I.M., Romanov, A.E., Vikarchuk, A.A. // **Solid State Technology**. – 2020. – Vol. 63. – Pp. 2651-2663 (Q4, IF=0.1)

A2. **Sosnin I.M.** Aqueous solution synthesis and size control of acid-resistant β -Ga₂O₃ microparticles / Sosnin I.M., Sokura L.A., Dorogov M.V., Smirnova I.G., Romanov A.E. // **Materials Letters**. – 2023. – Vol. 335. – p. 133758 (Q2, IF=3.574)

A3. **Sosnin I.M.** CuO nanowhiskers-based photocatalysts for wastewater treatment / Kozlov A.Yu., Dorogov, M.V., Chirkunova, N.V., Sosnin, I.M., Vikarchuk, A.A., Romanov, A.E. // **Nano Hybrids and Composites**. – 2017. – Vol. 13. – Pp. 183–189. (Q3, IF=0.3)

A4. **Sosnin I.M.** Transparent ZnO-coated polydimethylsiloxane-based material for photocatalytic purification applications / Sosnin I.M., Vlassov S., Akimov E.G., Agenkov V.I., Dorogin L.V. // **Journal of Coatings Technology and Research**. – 2019. – Vol. 17. – Pp. 573–579. (Q2, IF=1.6)

A5. **Sosnin I.M.** An intervention of silver from nanoparticles in murine copper turnover / Rozhkova N.A., Sosnin I.M., Orlov Yu.A., Sankova T.P., Ilyechova E.Yu., Shafeev M.R., P.S., Puchkova L.V., Romanov A.E. // **Materials Physics and Mechanics**. – 2016. – Vol. 29. – № 2. – Pp. 172-179. (Q3, IF=0.6)

A6. **Sosnin I.M.** Electrical and optical properties of transparent conducting ZnO:Al/AgNP multilayer films / Shirshneva-Vaschenko E.V., Sosnin I.M., Nuryev R.K., Gladskikh I.A., Liashenko T.G., Bougrov V.E., Romanov A.E. // **Materials Physics and Mechanics**. – 2016. – Vol. 29. – № 2. – Pp. 145-149. (Q3, IF=0.6)

A7. **Sosnin I.M.** Structural-Dependent Photocatalytic Properties of Zinc Oxide/ Sosnin I.M. // **Reviews on Advanced Materials and Technologies**. – 2021. – Vol. 3. – Pp. 13-18 (РИНЦ)

A8. **Sosnin I.M.** The solution combustion synthesis of ZnO powder for the photodegradation of phenol / Amosov A.P., Novikov V.A., Kachkin E.M., Kryukov N.A., Titov A.A., Sosnin I.M., Merson D.L. // **Ceramics**. – 2022. – Vol. 5. – Pp. 928–946. (Q2, CS=2.6)

A9. **Sosnin I.M.** Application of polydimethylsiloxane in photocatalyst composite materials: a review / Sosnin I.M., Vlassov S., Dorogin L.V. // **Reactive and Functional Polymers**. – 2021. – Vol. 158. – p. 104781 (Q1, IF=3.3)

Патенты:

П1. **Соснин И.М.** Способ получения фотокатализатора на основе оксида цинка / Викарчук А.А., Малкин В.С., Соснин И.М., Белько В.Л. // **RU 2 678 983 C1**. Опубликовано 25.04.2018 Бюл. №4. – С. 11.

П2. **Соснин И.М.** Способ получения фотокатализатора из порошка оксида цинка массового производства / Соснин И.М., Викарчук А.А., Малкин В.С. // **RU 2 733 474 C1**. Опубликовано 01.10.2020 Бюл. №28. – С. 10.

Материалы конференций:

К1. **Соснин И.М.** Модифицированные нанобъекты оксида цинка, предназначенные для фотокаталитической доочистки сточных вод под действием видимого света / Соснин И.М., Улесова Д.А., Викарчук А.А., Романов А.Е. // **Материалы VIII Международной школы «Физическое материаловедение», издательство Тольяттинского Государственного Университета, Тольятти, Россия.** – 2017. – С. 51–52

К2. **Соснин И.М.** Влияние неравновесной дислокационной структуры оксида цинка на его фотокаталитическую активность / Соснин И.М., Романов А.Е. Викарчук А.А. // **Материалы VIII Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», издательство Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», Москва, Россия.** – 2019. – С. 205

К3. **Соснин И.М.** Химический синтез фотокаталитически активных дисперсных частиц β -Ga₂O₃ / Соснин И.М., Романов А.Е. // **Материалы XI**

Конгресса молодых ученых, электронное издание, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия. – 2022

К4. Соснин И.М. Золь-гель синтез дисперсных частиц оксида галлия, осуществляемый в водно-спиртовых растворах / Соснин И.М., Романов А.Е. // **Материалы XII Конгресса молодых ученых, электронное издание, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия. – 2023**

К5. Соснин И.М. Фотокаталитические свойства кислотостойких дисперсных частиц β -Ga₂O₃/ Соснин И.М., Романов А.Е. // **Материалы 51ой Научной и учебно-методической конференции Университета ИТМО, электронное издание, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия. – 2022**

К6. Соснин И.М. Химический синтез кислотостойких дисперсных частиц β -Ga₂O₃, предназначенных для фотокаталитического применения/ Соснин И.М., Романов А.Е. // **Материалы 52ой Научной и учебно-методической конференции Университета ИТМО, электронное издание, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия. – 2023**

К7. Соснин И.М. Серебряные наночастицы, полученные в процессе химического восстановления / Соснин И.М., Викарчук А.А., Тюрков М.Н., Романов А.Е. // **Материалы Открытой школы-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы», редакционно-издательский центр Башкирского Государственного Университета, Уфа, Россия. – 2016. – С. 137 (РИНЦ)**

К8. Sosnin I.M. Comparison of silver ions and silver nanoparticles effect on E. coli and mice / I. Orlov, E. Ilicheva, I. Sosnin, N. Rozhkova, T. Sankova, D. Kirilenko, P. Babich, L. Puchkova // **Bulletin of 42nd FEBS conference, publishing house John Wiley and Sons, Jerusalem, Israel. – 2017. – p. 355 (Q1, IF=5.8)**

К9. Sosnin I.M. Photocatalytic degradation of phenol under solar light in the presence of zinc oxide nanosheets, annealed at different temperatures / Sosnin I.M., Ulesova D.A., Romanov A.E., Vikarchuk A.A // **Bulletin of III scientific-technological symposium “Catalytic hydroprocessing in oil refining”, electronic resource, Boreskov**

Institute of Catalysis of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia. – 2018. – p. 227

K10. Соснин И.М. Влияние структурных параметров нано- и микрочастиц оксида цинка на их фотокаталитические свойства / Соснин И.М., Романов А.Е. // **Материалы 50-ой Научной и учебно-методической конференции Университета ИТМО, электронное издание, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия.** – 2021

K11. Соснин И.М. Фотокаталитические свойства микрочастиц оксида цинка с неоднородным расположением дислокаций / Соснин И.М. // **Материалы X Международной школы «Физическое материаловедение»,** издательство Тольяттинского Государственного Университета, Тольятти, Россия. – 2021. – С. 78–79

K12. Sosnin I.M. Physics and chemistry of solution combustion synthesis of zinc oxide nanopowder from zinc nitrate-urea reagents / Moiseev N. V., Amosov A. P., Novikov V. A., Vikarchuk A. A., Sosnin I. M. // **Bulletin of The 2d International conference on physics and chemistry of combustion and processes in extreme environments “ComPhysChem’20”,** AIP publishing, New York, USA. – 2020. – p. 020011

K13. Sosnin I.M. Transparent photocatalytic PDMS/ZnO composite for water purification / Sosnin I.M., Akimov E. G., Agenkov V. I., Dorogin L. M. // **Bulletin of The international conference “Advanced materials week”,** electronic resource, ITMO University, Saint Petersburg, Russia. – 2019. – p. 71

K14. Соснин И.М. Композитные материалы на основе полидиметилсилоксана и оксида цинка для очистки сточных вод / Акимов Е.Г., Соснин И.М., Викарчук А.А. // **Материалы IX Международной школы «Физическое материаловедение»,** издательство Тольяттинского Государственного Университета, Тольятти. – 2019. – С. 204–205

K15. Соснин И.М. Нанотехнология глубокой очистки сточных вод аэропортов от токсических загрязнений, материалы и оборудование для ее реализации / Викарчук А.А., Соснин И.М., Степанов С.В., Степанов А.С. // **Материалы 13**

Международного водного форума «Вода: Экология и технология» Экватэк,
издательский дом «Орион», Москва, Россия. – 2018. – С. 18–23

Synopsis

General description of the thesis

Zinc oxide – crystal material, that is stable at ambient condition only in a form of one allotropy modification, which has a structure of wurtzite. This structure is non-centro symmetry, and in combination with strong polar chemical bond makes for high piezoelectric effect. Zinc oxide is a direct semiconductor, it has a band gap equal 3.36 eV [Morkoç H and Özgür Ü 2009 *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology* (Weinheim: Wiley-VCH), which corresponds to near ultraviolet region of electromagnetic radiation. Reducing of crystal size of zinc oxide to value less 100 nm permits to significant increasing of piezoelectric constants [Zhao M-H, Wang Z-L and Mao S X *Nano Lett.* 4 (2004) 587–90] and decreasing of inhibition of recombination process of electron and holes. Nano- and microparticles of zinc oxide can be used in technologies of photocatalytic purification of water and air together with applications based on photo- and piezoelectric effect due to their characteristics.

Relevance of the topic of investigation is determined by a fact that zinc oxide can adsorb the electromagnetic radiation of visible light of spectrum due to appearance of additional energy levels in band gap, arising as result of existence of misfits in crystal lattice. This property has not only theoretical but practical meaning. The presence of defects in semiconductor crystals enhances the range of electromagnetic waves, which can initiate a photocatalytic reaction. In a case of zinc oxide such a range is able to include waves of visible region of spectrum, consequently the photocatalytic reaction in the presence of defect zinc oxide can proceed under solar radiation. Oxygen vacancy like other point defects causes such adsorption. There are different estimates displaying how deep the level of oxygen vacancy lies: from 0.2 eV [Bateman T B *Journal of Applied Physics* 33 (1962) 3309–12] to 1 eV [Janotti A and Walle C G V *de Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 126501] below of the edge of conductivity band. Measuring of wavelength of electromagnetic radiation, which activate the photocatalytic reaction is an effective technique to estimate the location of the defect level. Addition of silver nanoparticles together to disperse particles of zinc oxide allows to intensify the photocatalysis. In the

thesis it is experimentally investigated the evolution of defect structure of zinc oxide nano- and microparticles and it is displayed the role of defects in processes of light adsorption by such nano- and microobjects.

The aim of the work was to find the influence of defect structure and morphology of zinc oxide nano- and microparticles on the photocatalytic properties including in the presence of silver nanoparticles under electromagnetic radiation ultraviolet and visible regions.

Tasks include:

1. Fabrication of spherical, wire-like, plane-like, and star-like nano- and microparticles of zinc oxide, and also silver nanoparticles, with methods of colloid chemistry.
2. Investigation of defect structure, morphology, phase composition, chemical composition, and band structure on obtained zinc oxide nano- and microparticles with methods of X-ray diffraction, electron microscopy, difference scanning calorimetry, infrared spectroscopy, and spectrophotometry of ultraviolet and visible region.
3. Investigation of kinetics of photocatalytic oxidation of phenol, dissolved on water, under radiation of ultraviolet and visible spectral parts in the presence of zinc oxide nano- and microparticles including together with silver nanoparticles.
4. Creation of physical model of effect of defect structure and morphology of zinc oxide nano- and microparticles on their photocatalytic activity under electromagnetic radiation of ultraviolet and visible spectral regions.
5. Fabrication of composite photocatalytic active material based on investigated nano- and microparticles.

Scientific novelty of the work is:

1. It is found the conditions of formation of zinc oxide nano- and microparticles with shape of planes, wires, spheres and star-like with high dislocation density $\sim 10^{15} \text{ m}^{-2}$ and oxygen vacancies as result of chemical interaction between zinc precursor and potassium hydroxide.

2. It is displayed that annealing of zinc oxide nano- and microparticles with initial dislocation density $\sim 10^{15} \text{ m}^{-2}$ and oxygen vacancies at 650 °C allows to shift the spectrum of adsorption of electromagnetic waves to visible region.

3. It is found that adsorption of electromagnetic radiation of visible part of spectrum with zinc oxide nano- and microparticles is stimulated by oxygen vacancies, located near to dislocations.

4. It is shown that using of silver nanoparticles, on the surface of which is forming a surface plasmon polariton under radiation with wavelength 410–420 nm, allows to increase the rate constant of photocatalytic oxidation of phenol for three times under electromagnetic radiation of ultraviolet range (wavelength 365 nm) and six times under electromagnetic radiation of visible range (wavelength 410–420 nm).

The methods of investigation

It was used modern physical-chemistry methods of investigation of composition, morphology and properties of obtained nano- and microparticles for realizing the formulated tasks. Validity of used methods is shown further in the text of synopsis.

Practical significance of the work

1. A chemical method has been developed for obtaining nano- and microparticles of zinc oxide of various morphologies ranging in size from 20 to 300 nm, suitable for use as an active component of solar panels, composite materials with a polymer matrix, and also as a photocatalyst.

2. Obtained zinc oxide nano- and microparticles with plane shape showed high photocatalytic activity under electromagnetic radiation of visible and ultraviolet spectrum parts in process of oxidation of phenol, dissolved in water at concentration below 1 ppm.

3. It was manufactured samples of composite photocatalytically active material based on obtained zinc oxide nano- and microparticles and optically transparent polymeric carrier of polydimethylsiloxane (PDMS).

4. It was designed a chemical method of obtaining silver nanoparticles, on the surface of which is forming a surface plasmon polariton with resonant frequency higher 400 nm.

5. It is shown that silver nanoparticles displayed high antibacterial activity.

During implementation of thesis work it was received **2 patents**, which are pointed at the end of the synopsis.

Principal Statements to the Presentation

1. Nano- and microparticles of zinc oxide with shape of plane and high dislocation density $\sim 10^{15} \text{ m}^{-2}$ are forming in aqueous solution of ethylene glycol as result of chemical interaction of zinc chloride and potassium hydroxide, realizing in conditions of molar ratio 1 to 15.

2. Annealing of zinc oxide nano- and microparticles at 650 °C permits to motion of oxygen vacancies to dislocations and formation of defect complex.

3. Zinc oxide nano- and microparticles display photocatalytic activity under radiation of visible spectral range due to adsorption of photons with wavelength 410–420 nm by oxygen vacancies located near the dislocations.

Approbation of the work

- Open school-conference of the CIS countries “*Ultrasmallgrain and nanostructural materials*”, **Ufa, Russia, 2016.**
- *42nd FEBS Congress*, **Jerusalem, Israel, 2017.**
- VIII International school «*Physical material science*», **Togliatti, Russia, 2017.**
- 13th International exhibition of water management *Ecwatech*, **Moscow, Russia, 2018.**
- III Scientific-Technological Symposium “*Catalytic hydroprocessing in oil refining*”, **Lyon, France, 2018.**
- The international conference “*Advanced materials week*” **Saint Petersburg, Russia, 2019.**
- VIII International conference “*Crystal physics and deformation behavior of advanced materials*”, **Moscow, Russia, 2019.**
- IX International school «*Physical material science*», **Togliatti, Russia, 2019.**

- The 2nd International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments “*ComPhysChem'20*”, **Samara, Russia, 2020.**
- 50th Scientific and scientific-methodical conference of ITMO University, **Saint Petersburg, Russia, 2021.**
- X International school «*Physical material science*», **Togliatti, Russia, 2021.**
- 51st Scientific and scientific-methodical conference of ITMO University, **Saint Petersburg, Russia, 2022.**
- XI The Congress of Young Scientists, **Saint Petersburg, Russia, 2022.**
- 52nd Scientific and scientific-methodical conference of ITMO University, **Saint Petersburg, Russia, 2023.**
- XII The Congress of Young Scientists, **Saint Petersburg, Russia, 2023.**

Validity of scientific results was provided with using of modern precise physical-chemical experimental methods of investigation of morphology, internal structure, optic, and photocatalytic properties of nano- and microparticles. It was used modern analytic verified equipment for implementation of the investigations. Obtained experimental results were compared with data, described in scientific literature, in those cases, where it was possible.

Publications

Based on the results of thesis it was published 9 papers in journals, indexing in Scopus/Web of Science/ПИИЦ, from among of them 3 papers were published in Russian journals and 6 papers – in foreign journals. Moreover, it was published 15 papers in bulletins on conferences. The list of papers is shown at the end of the synopsis.

The author's personal includes analysis of scientific literature on the topic of the thesis, design of synthesis methods of nano- and microparticles, realizing of investigation of their structure, properties and photocatalytic activity, analysis and discussing of the experimental results, and writing of scientific papers on the topic of the thesis.

Structure and volume of thesis

Thesis consists of introduction, 5 chapters, conclusion, and list of references. The work is presented in 162 papers, includes 28 figures, 3 tables. The list of references includes 111 items.

Summary of the thesis

In the *introduction* it is proved the relevance of thesis topic, it is set the aim and tasks of scientific investigations, it is formulated the scientific novelty and practical significance of the dissertation work.

The first chapter “The basic properties of zinc oxide nano- and microparticles and methods of their fabrication” consists of five sections. The section 1.1 “Zinc oxide and fields of its application” begins from description of crystalline structure of researching in the work allotropic modification of zinc oxide. This modification has a wurtzite structure and it is described by space group $P6_3mc$ [Morkoç H and Özgür Ü 2009 *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology* (Weinheim: Wiley-VCH)], which is related to hexagonal crystal system. Unit cell of wurtzite has one unique direction, which is coincide with six-fold axis so that zinc oxide has an anisotropy of physical properties. Tensor of piezoelectric coefficients of wurtzite has three independent components $e_{33} = 1.321 \text{ c/m}^2$, $e_{31} = -0.573 \text{ c/m}^2$ и $e_{15} = -0.48 \text{ c/m}^2$. In a case of mechanical load in direction [0001] components e_{33} и e_{31} reply for polarization, induced by longitudinal and transverse deformation respectively. Third component e_{15} describes a polarization, arising due to shear deformation.

Zinc oxide is a direct semiconductor. The value of specific resistance of ideal zinc oxide is differ by 4–10 times according to the crystallographic direction, it is reached 1.6 and $17 \Omega \cdot \text{cm}$ in [0001] and type $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ respectively. Electrons are charge carriers in zinc oxide due to Fermi level is located 0.2 eV below of conductivity band. The band gap of zinc oxide is 3.36 eV, that corresponds to energy of a photon of near ultraviolet electromagnetic radiation. Coefficient of optic adsorption of zinc oxide is 10^{-5} cm^{-1} ($\lambda=365 \text{ nm}$), so that deep of light penetration into the crystal reaches 100 nm. At the end of the section, it is enumerated the basic branches of application of zinc oxide, such as:

technologies based on photo- and piezoelectric effect, and photocatalytic purification of water and air.

In the section 1.2 “Impact of imperfections of crystal structure on the properties of zinc oxide” it is considered the effects determined by point defects and dislocations. An oxygen vacancy makes for arising of an addition local energy level in band gap. In the section it is presented different estimates of this energy. The level is located below the edge of conductivity band on value from 0.2 eV [*S. B. Zhang et al, Phys. Rev. B 63 (2001) 075205*] to 1 eV [*Anderson J. and Chris G Van de Walle, Reports on Progress in Physics. 72 (2009) 126501*], so that the oxygen vacancy shifts the adsorption spectrum of zinc oxide to visible region. Unlike the vacancy, a dislocation is a linear defect, so the local energy levels, formed on dangling chemical bonds are located along its line and create a chain of levels. An edge dislocation in zinc oxide plays role of electron conductor [*Shuvalov L.A., Modern crystallography. v.4. (1981) 496 (in Russian)*] and allows to move electrons to the surface of crystal. Electrical conductivity of zinc oxide rises with increasing density of such dislocations.

The semiconductor properties are also influenced by atmospheres formed by point defects near dislocations [*Peter Y.Yu., Manuel Cardona, Fundamentals of semiconductors. Physics and material properties. (2005) 636*]. In zinc oxide in view of the polarity of the chemical bond between the dislocation and point defect in addition to the elastic interaction also act electric forces. As described in [*Novikov I.I., Defects of crystal structure of metals. (1983) 232 (in Russian)*], edge and mixed dislocations represent an electric dipole. The compression region is positively charged near the edge of the extraplane, so the Coulomb forces repel the similarly charged oxygen vacancies from this region. At the same time, the elastic interaction forces attract the vacancy to the compression region, as shown in [*Hirt J., Lote I. Theory of Dislocations. (1972) 600*]. Thus, two opposing forces act on the oxygen vacancy located near the edge of the extraplane. The equilibrium of these two forces is a condition for the formation of the Cottrell atmosphere.

In the section 1.3 “Photocatalytic properties of zinc oxide” it is considered a mechanism of photocatalysis, which is implying in action of photoelectrons on chemicals.

In the section it is enumerated structure characteristics, which influence the photocatalytic activity of zinc oxide, analogies with other semiconductors are made. Among of the indicated characteristics, it is marked value of specific surface, morphology, and defect structure of zinc oxide samples. Rising of photocatalytic intensity is achieved by increment of specific area of zinc oxide crystal. The use a photocatalyst in form of disperse particles nano- and microscale allows not only increase the value of active surface area, but also to reduce the probability of recombination between photoelectrons and holes. Morphology of zinc oxide particles impacts on the photocatalysis rate due to different faceting. In the section it is gave examples of comparison of photocatalytic activity of particles having plane and wire shapes. Some authors validate that zinc oxide nanoplates display the highest activity because they predominantly faceted with (0001) crystallographic planes, which can be include edge dislocations. However, these is a different viewpoint, according to that planes type $\{10\bar{1}0\}$ are the most active. Doping atoms, located in zinc oxide crystal, change a spectral range of radiation activating the photocatalytic reaction, while oxygen vacancies in a case of absence of dislocations allows to increment concentration of free electrons, because they show donor properties in zinc oxide. At the end to the section, it is giving examples of rising of photocatalytic activity of a semiconductor due to the presence of a single dislocation [*S.I.Cha et al, Nanoscale. 5 (2013) 753*]. It is formulated assumptions about the similar effect for zinc oxide.

In the section 1.4 “Obtaining methods of zinc oxide nano- and microparticles” it is revealing the impact of formation conditions of zinc oxide crystals in their size, morphology, and structure. It is basically pinpointed to methods of colloid chemistry, where crystal growing is initiating by a chemical reaction of interplay between zinc precursor and alkali. As result of this interaction, zinc hydroxide precipitates and subsequently undergoes thermal degradation with the formation of dispersed particles or films of zinc oxide. The conditions for the formation of zinc oxide particles (nature of the zinc precursor, temperature, molar ratio of reactants, composition of the liquid medium, the presence of additional surfactants, etc.) are given. It is analyzed how changing these conditions makes it possible to control the rate of particle formation, and hence the degree

of their crystallinity. Subsequent annealing of zinc oxide nanoparticles, which do not include dislocations, at different temperatures (from 250 °C to 400 °C) makes for increment their photocatalytic activity due to diffusion of oxygen vacancies from the deep of a crystal to surface layers [B. Tanujjal et al, *Catalysis Today*. 284 (2017) 11]. In a case of following increasing of annealing temperature it is observing the reducing of photocatalytic activity due to decreasing of concentration of oxygen vacancies.

In the section 1.5 “Role of localized plasmon-polariton in photocatalysis” it is considering the mechanism of acceleration of photocatalytic reaction, which is realizing in a case of contact of a noble metal nanoparticle and a semiconductor nanoparticle. Acceleration of photocatalytic reaction takes place as result of passing of momenta from localized plasmon-polariton to photoelectron of semiconductor. The photoelectron is involved to the photocatalytic reaction. The best effect is observed in a case, when energy of plasmon resonance corresponds to value of band gap of the photocatalyst. For this reason, in the work, it is using silver nanoparticles whereas plasmon peak of aqueous dispersions on these particles reaches from 380 to 440 nm. This range includes wavelengths of electromagnetic radiation, which correspond to value band gap and energies of additional local levels, arising as result the presence of oxygen vacancies in zinc oxide. In the section it is listed chemical methods to obtain silver nanoparticles, realizing in liquid mediums. These methods are based on chemical reaction of reduction of silver ions with formation of neutral atoms and subsequent crystallization. Size and morphology is regulated by variation of conditions of synthesis [Zhang W, Qiao X, Chen J and Wang H *Journal of Colloid and Interface Science* 302 (2006) 370–3], as well as additional surfactants [Naderi O, Nyman M, Amiri M and Sadeghi R *Journal of Molecular Liquids* 273 (2019) 645–52], [Zhao T, Sun R, Yu S, Zhang Z, Zhou L, Huang H and Du R *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 366 (2010) 197–202].

The second chapter "Methods for studying the properties of nano- and microparticles used in the work" describes the measuring equipment and modes that were used to study the phase and elemental composition, structure, size, morphology, as well as optical and photocatalytic properties. The method of infrared spectrometry

implemented by means of an **IR-Tracer-100 Fourier Transform spectrometer** (Shimadzu, Japan), was used to record the absorption of infrared electromagnetic radiation to detect the presence of zinc hydroxide impurities in zinc oxide particles. Using the spectrophotometry method accomplished on an **UV-2600 spectrophotometer** (Shimadzu, Japan), the values of the absorption edge of electromagnetic radiation by zinc oxide particles and the peaks of the plasmon resonance of silver nanoparticles were obtained. *Electron microscopy*, in particular scanning **Carl Zeiss** (Sigma, Germany) and transmission JEM-2100F (Jeol, Japan), was used to study the morphology and sizes of the obtained nano- and microparticles. *The method of X-ray diffraction analysis* carried out using a **XRD 7000 diffractometer** (Shimadzu, Japan) was used to determine the phase composition and defective structure of nano- and microparticles. *Laser diffraction* of aqueous suspensions containing the obtained nano- and microparticles was studied using a **Sald-2300 analyzer** (Shimadzu, Japan) to determine the particle size distribution. *The method of X-ray fluorescence analysis* was used to study the elemental composition of nano- and microparticles. The method was realization by using an **EDX-8000 Energy spectrometer** (Shimadzu, Japan). The concentration of phenol dissolved in water was determined by recording a characteristic fluorescent peak using *the spectrofluorimetry method* implemented on a **RF-6000 device** (Shimadzu, Japan). The specific surface area of nano- and microparticles was determined on a **Surfer device** (Thermo Scientific, USA) using *the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method* based on measuring the amount of nitrogen physical adsorption. *The method of differential scanning calorimetry* was implemented using a **X-DSC 7000 device** (Hitachi, Japan) to study the thermodynamics of structural transformations in nano- and microparticles of zinc oxide during annealing.

Third chapter “Obtaining and investigation of zinc oxide nano- and microparticles” consists of two sections. The section 3.1 “Obtaining of zinc oxide nano- and microparticles” describes a method of synthesis of zinc oxide in a form of powder, published in paper *AI, KI, K2* and patented as an invention *PI*. The method is based on interaction of zinc precursor with potassium hydroxide in aqueous solution ethylene glycol at heating with subsequent annealing of obtained sediment. Zinc acetate and zinc chloride were used as the precursor. Concentration of ethylene glycol in water reached

from 25 to 40%. Synthesis parameters is given in the Table 1. Zinc hydroxide was formed as result of interaction, and then it was degraded with arising of zinc oxide crystals, precipitated in a form of white sediment. The present powder was divided on several parts and annealed at 200 °C and 650 °C for eliminating of impurities of zinc hydroxide and for modification of defect structure. Annealing was fulfilled by three stages: heating, exposure, and cooling into a furnace. Duration of heating and exposure was reached three hours. The offered method of synthesis was also used for fabrication of disperse microparticles of gallium oxide, it is described in works *A2, K3-K6*.

Table 1 – Influence of formation condition on the morphology of zinc oxide nano- and microparticles

Synthesis temperature, °C	Concentration of ethylene glycol in aqueous solution, % mass	Zinc precursor	Mixing rate, rpm	Morphology of zinc oxide particles
70	25	Acetate	1500	Spherical
70	25	Acetate	600	Wire-like
40–70	25	Chloride	600	Plane-like
70	30–45	Chloride	600	Star-like

In the section 3.2 “Morphology, structure and properties of zinc oxide particles” it is shown a data about the obtained particles. The samples were powders of nano- and microparticles with wurtzite structure regardless of the formation conditions. Defect structure of the obtained particles was explored by method of X-ray diffraction analysis. Tables 2 summarizes the information about structure characteristics of nano- and microparticles before and after annealing. The present data demonstrates, that annealing made for changing of morphology, led to insignificant increment of particle size from 120 to 140 nm and fundamentally decreased the value of surface area of particles from 31.68 ± 0.28 to 9.06 ± 0.38 m²/g. Such an appreciably lowering of surface area was a consequence of destruction of zinc hydroxide nanoparticles, which had been kept stable during the synthesis and were present in the samples before annealing.

Table 2 – Structure characteristics of the obtained zinc oxide nano- and microparticles

#	Characteristics of the zinc oxide nano- and microplanes	Before annealing	After annealing at 650 °C
1	Size, nm	120	140
2	Surface area, m ² /g	31,68±0,28	9,06±0,38
3	Phase composition	Zinc oxide P6 ₃ mc with impurities of zinc hydroxide	Zinc oxide P6 ₃ mc
4	Element composition	Zn, O	Zn, O
5	Lattice parameter, Å	a	3,251
		c	5,209
		c/a	1,603
6	Crystallite size, nm	18,4±1,4	28,5±1,9
7	Dislocation density, m ⁻² · 10 ¹⁵	1,5±0,3	0,6±0,1

In the Fig. 1 it is presented adsorption spectra of infrared (IR) and ultraviolet regions, and also a plot of scanning difference calorimetry (DSC) of the obtained nano- and microparticles. X-ray diffractograms were processed by plotting the "Strain size plot" (Fig. 1a), the crystallite size was determined by the value of the slope angle of the obtained linear dependences, the dislocation density was equal to the ratio of one to the square of crystallite size, and the intersection point of linear dependences with the "y" axis allowed calculating the microdeformation value. The data obtained indicate a change in the size of the coherent scattering regions from 18.4±1.4 to 28.5±1.9 nm and the dislocation density from $(1.5±0.3) \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ to $(0.6±0.1) \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$. Results of DSC (Fig. 1 b) showed two endothermal peaks at 118 °C and 232 °C, which is corresponded to the presence of two allotropic modifications of zinc hydroxide. Band gap of zinc oxide nanoplanes was insignificantly changed before and after annealing from 3.31 to 3.29 eV (Fig. 1 c). In the IR plot (Fig. 1d) it is shown two peaks 3380 cm⁻¹ and 3390 cm⁻¹, which are corresponded

to substances, including hydroxide groups. Annealing at 200 °C made for vanish of the 3380 cm^{-1} peak. That confirmed the assumption about the nature of the peak.

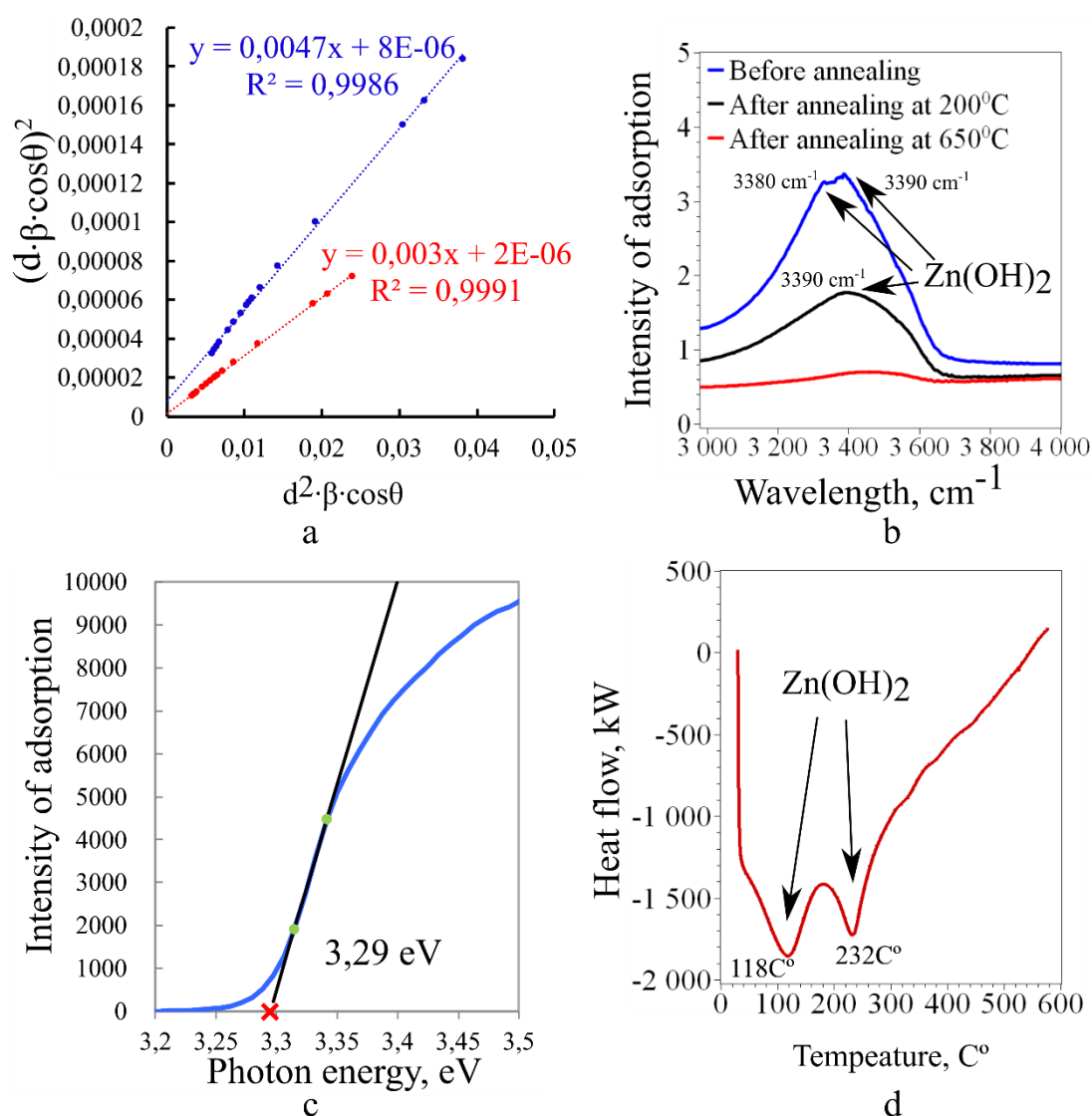


Fig. 1 - Characteristics of the obtained zinc oxide nanoplates. (a) Strain Size Plot, (b) infrared absorption spectrum between, (c) ultraviolet absorption spectrum, (d) differential scanning calorimetry curve

The Fig. 2 shows X-ray diffractograms, histograms of size distribution of planes and images of zinc oxide nano- and microplanes before and after annealing at 650 °C, made by scanning electron microscopy.

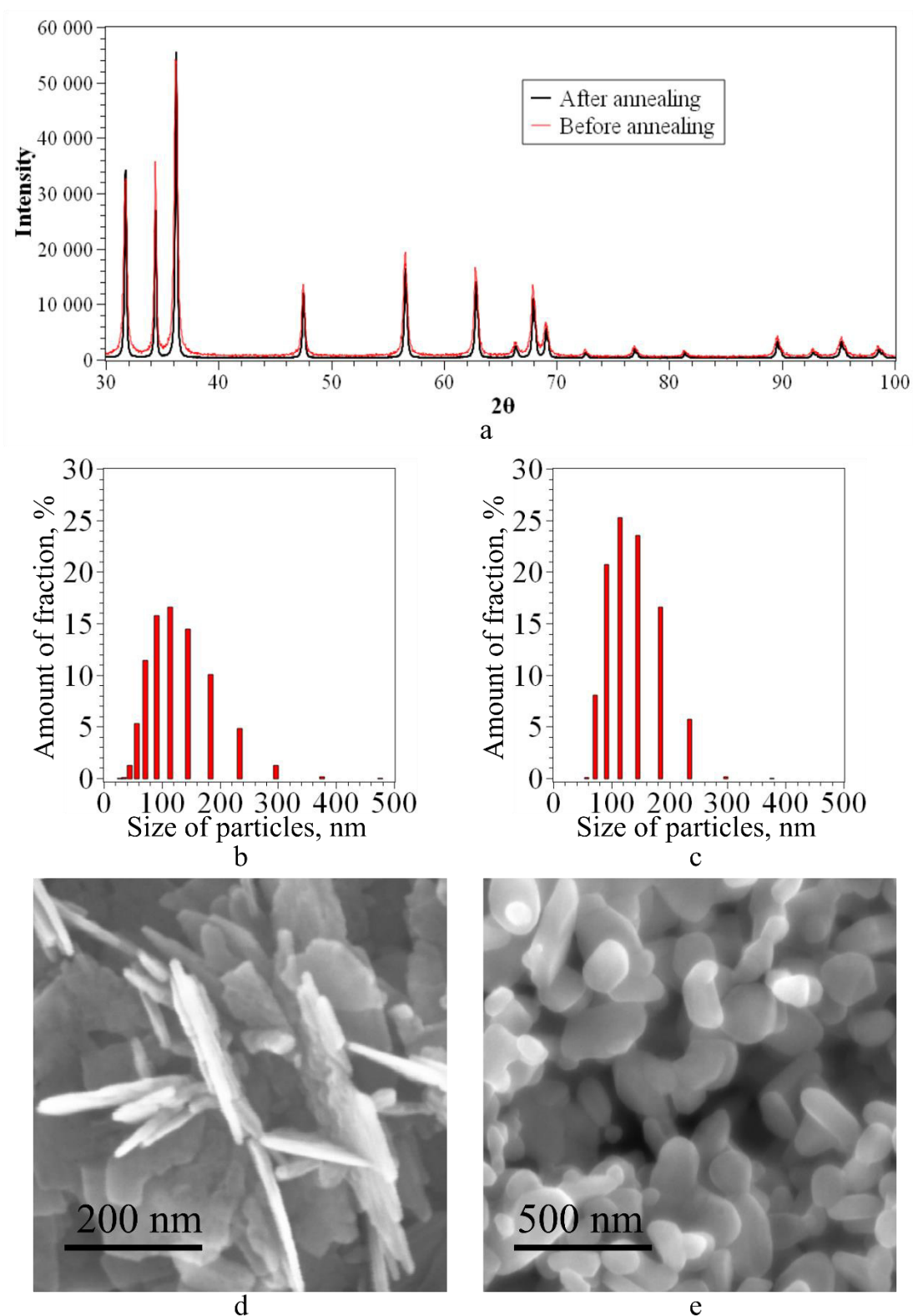


Fig. 2 – Characteristics of zinc oxide obtained nanoplanes: left column shows data before annealing, right – after annealing at 650 °C. (a) X-ray diffractograms, (b, c) histograms of size distribution, (d, e) images obtained by scanning electron microscopy

Fourth chapter “Photocatalytic properties of obtained zinc oxide nano- and microparticles” consists of 5 sections.

In the section 4.1 “Realization method of photocatalytic tests” it is shown design of laboratory set-ups, which were used for investigation of photocatalytic activity of zinc oxide particles. The method of the tests was described in works of the author of the thesis **A2** and **A3**. Photocatalytic tests under radiation of visible spectral part were implemented in a set-up with light filter, which adsorbs electromagnetic radiation with wavelength shorter 410 nm. Thus, water, contained phenol and zinc oxide nanoparticles, was underwent by radiation of light with photon energy 2.95 eV and below. The initial concentration of phenol in solution was 1 mg/l, concentration of zinc oxide particles – 1 g/l, concentration of silver nanoparticles – 0.01 g/l (1% of the photocatalyst content).

In the section 4.2 “Obtaining and investigation of silver nanoparticles” it is described a method of synthesis of silver nanoparticles, published in a paper **A5**, **K7** and **K8**. The method is based on a reaction of chemical reduction of silver ions to atoms with subsequent crystallization in the presence of surfactants. The particles were obtained as result of interaction between silver nitrate and hydrazine in aqueous solution in the presence of potassium oleate. Further processing of the solution was fulfilled by extraction of potassium oleate to a nonpolar solvent for prevention on influence of surfactants on the photocatalysis in process of adsorption on the surface on zinc oxide particles. In the Fig. 3 it is shown an image of nanoparticles, made by scanning electron microscope, and spectra of optic adsorption of water solution of silver nanoparticles. The obtained nanoparticles had diameter from 10 to 30 nm (Fig. 3a), peak of optic adsorption of aqueous solution had a value 412 nm (Fig. 3a).

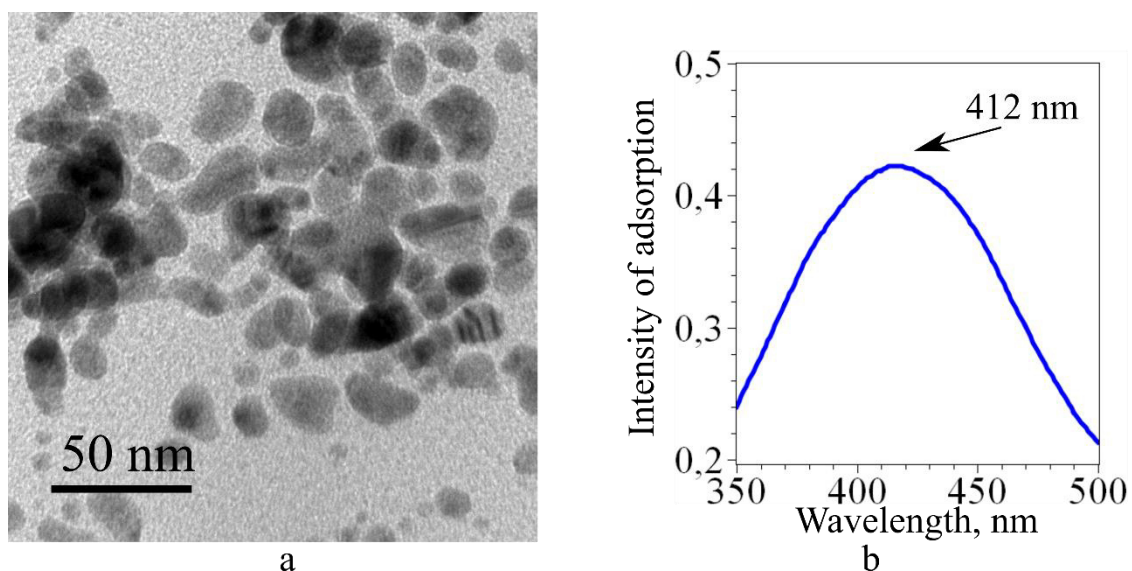


Fig. 3 – Characteristics of silver nanoparticles, (a) SEM images, (b) spectra of optic adsorption of aqueous solution of silver nanoparticles

The role of nanoparticles exhibiting the plasmon resonance effect in photocatalysis was quantitatively evaluated by studying the photoelectric properties of zinc oxide thin films coated with silver nanoparticles under ultraviolet radiation. It was found that the silver nanoparticles allowed increasing the current strength of the zinc oxide layer by a factor of five from 0.11 mA to 0.50 mA. The results of the research were published in paper *A6*.

In the section 4.3 “Results of photocatalytic tests of zinc oxide nano- and microparticles” it is presented a data about activity of obtained photocatalysts under radiation of visible and ultraviolet ranges on an example of chemical degradation of phenol. The test data were illustrated in works *A1*, *A4* and *K9-K11*. It was experimentally proven that morphology of zinc oxide nanoparticles effected on the rate of photocatalytic oxidation. Rate constant of phenol oxidation was reached $0.4 \pm 0.10 \text{ hour}^{-1}$, $0.6 \pm 0.10 \text{ hour}^{-1}$, $0.9 \pm 0.40 \text{ hour}^{-1}$, for nanowires, spherical nanoparticles, and nano- and microparticles respectively. All the obtained particles were annealed at $650 \text{ }^\circ\text{C}$ and then they were tested on their photocatalytic activity. After annealing the rate constant was reached $0.4 \pm 0.10 \text{ hour}^{-1}$, $1.8 \pm 0.50 \text{ hour}^{-1}$, $1.9 \pm 0.06 \text{ hour}^{-1}$ for nanowires, spherical nanoparticles, and nano- and microparticles respectively. The value of surface area before annealing was $28.35 \pm 0.34 \text{ m}^2/\text{g}$, $32.49 \pm 0.59 \text{ m}^2/\text{g}$, $31.68 \pm 0.28 \text{ m}^2/\text{g}$; after annealing was 29.65 ± 0.43

m^2/g , $31.26 \pm 0.59 \text{ m}^2/\text{g}$, $9.06 \pm 0.38 \text{ m}^2/\text{g}$ for nanowires, spherical nanoparticles, and nano- and microparticles respectively.

In the Fig. 4 it is presented kinetic plots of photocatalytic oxidation of phenol in the presence of zinc oxide planes. It was shown that planes after annealing at $650 \text{ }^\circ\text{C}$ displayed the photocatalytic activity under radiation of visible region with wavelength 410 nm (Fig. 4b). Particles with other morphologies did not show such activity after annealing under similar conditions.

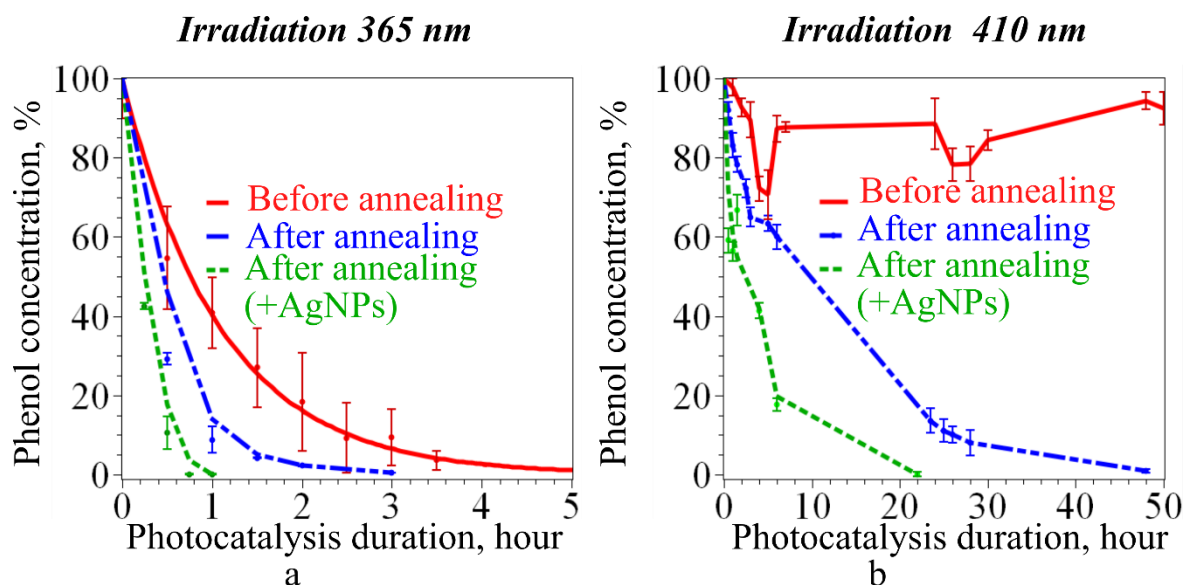


Fig. 4 – Kinetic plots of photocatalytic oxidation of phenol in the presence of synthesized zinc oxide nano- and microparticles, also in the presence of zinc oxide nano- and microparticles annealed at $650 \text{ }^\circ\text{C}$ separately and together with silver nanoparticles: (a) under ultraviolet radiation, (b) under visible light radiation

The Table 3 summarizes the data of kinetics of photocatalytic process and structural characteristics of zinc oxide nano- and microparticles, which were used in the tests, together with silver nanoparticles and without them. The use of silver nanoparticles together with nano- and microparticles in the photocatalysis allowed to sixfold increase the rate constant from $0.05 \pm 0.01 \text{ hour}^{-1}$ to $0.3 \pm 0.01 \text{ hour}^{-1}$ under radiation of visible light and threefold from $1.9 \pm 0.06 \text{ hour}^{-1}$ to $7.1 \pm 0.66 \text{ hour}^{-1}$ under ultraviolet radiation.

Table 3 – Influence of structural characteristics on zinc oxide nano- and microparticles on their photocatalytic activity

Characteristic of zinc oxide nano- and microparticles		Before annealing	After annealing at 650 °C
Rate constant of phenol oxidation, hour ⁻¹	UV radiation (365 nm)	0.9±0.40	1.9±0.06
	UV radiation (365 nm) together with AgNPs	-	7.1±0.66
	Visible radiation (410 nm)	-	0.05±0.01
	Visible radiation (410 nm) together with AgNPs	-	0.3±0.01
Band gap, eV		3.31	3.29
Surface area, m ² /g		31.68±0.28	9.06±0.38
Average size, nm		120	140
Crystallite size, nm		18.4±1.4	28.5±1.9
Microdeformation, ϵ_0		0.0014	0.0007
Dislocation density, m ⁻² · 10 ¹⁵		1.5±0.3	0.6±0.1

In the section 4.4 “Role of defect structure in photocatalytic properties of zinc oxide nano- and microparticles” it is described a mechanism of adsorption of visible range photon with the obtained zinc oxide nano- and microparticles with shape of planes. The Fig. 5 shows a scheme, which is illustrated this mechanism, published in works A7. An oxygen vacancy adsorbs a photon, and then activate photoelectron is moving along a dislocation line to the crystal surface of zinc oxide and takes place in the photocatalytic reaction. In Fig. 5 the photoelectron is marked by green sphere with a sign “minus”.

The annealing of zinc oxide nanoplates contributed to an increase in the average size of crystallites due to the formation of dislocation walls. At the same time, the diffusion of oxygen vacancies to dislocations occurs at this temperature. The experimental results showed that the photon energy activating the photocatalytic process is equal to 2.95 eV. At the same time, the band gap width of the photocatalysts used in this work was 3.30 eV. Consequently, the depth of the additional level due to oxygen vacancy was 0.35 eV below the edge of the conduction band.

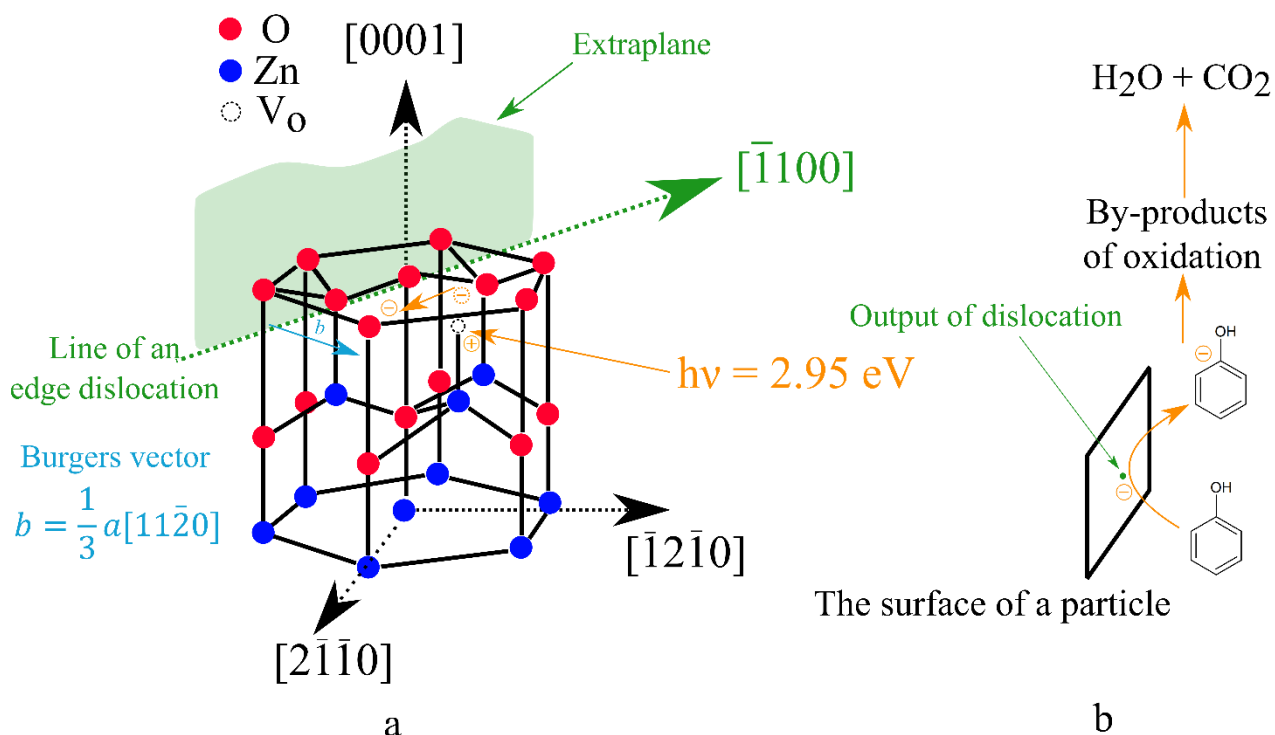


Fig. 5 - Schematic diagram of the influence of zinc oxide defect structure on the absorption of electromagnetic radiation photons in the visible spectrum. (a) Elementary cell of zinc oxide, which shows the edge dislocation lying in the plane (0001) and oxygen vacancy, (b) The surface of a zinc oxide particle on which the photocatalytic process takes place

The role of defects in the photocatalysis was experimentally estimated on the example of phenol oxidation in the presence of zinc oxide disperse particles, whose average size reached $44 \mu\text{m}$. The particles were obtained by solution self-igniting high-temperature synthesis (SCS), which is described in *A8* and *K12*. The high defectiveness was ensured by the fast synthesis rate, so the large particle sizes did not impede the manifestation of photocatalytic activity. The results of photocatalytic tests of zinc oxide powders obtained by the SCS method are given in paper *A8*.

The Section 4.5 "Obtaining a massive composite material based on nano- and microplates of zinc oxide" describes the technique of fixing zinc oxide nano- and microplates on the surface of a polymeric carrier, the main one being polydimethylsiloxane (PDMS). This polymeric carrier was selected from a list of other materials on the basis of a scientific literature review published as the author's article *A9*. Due to its inertness to water and optical transparency in the visible and ultraviolet regions

of the electromagnetic radiation spectrum, PDMS was the best suited for use as a carrier for nano- and microparticles of the photocatalyst.

The optical transmission spectrum of the obtained composite material is shown in the Fig. 6. Due to the insignificant amount of photocatalyst (0.1% wt), the composite material remained transparent. This can be used to create a multilayer photocatalytic cell. The rate constant of the photocatalytic process under the action of visible light irradiation in the presence of the obtained material was found to be 0.05 h^{-1} , which is comparable with the rate constant in the case of using zinc oxide nano- and microplates in the form of powder dispersed in water. In this case, the concentration of photocatalyst particles was 0.003 g/l in the case of composite material, and 1 g/l in the case of powder. Thus, the presented material allowed to reduce the consumption of photocatalyst due to the prevention of particle agglomeration processes during photocatalysis. The results are published in paper *A4, K13, K14*.

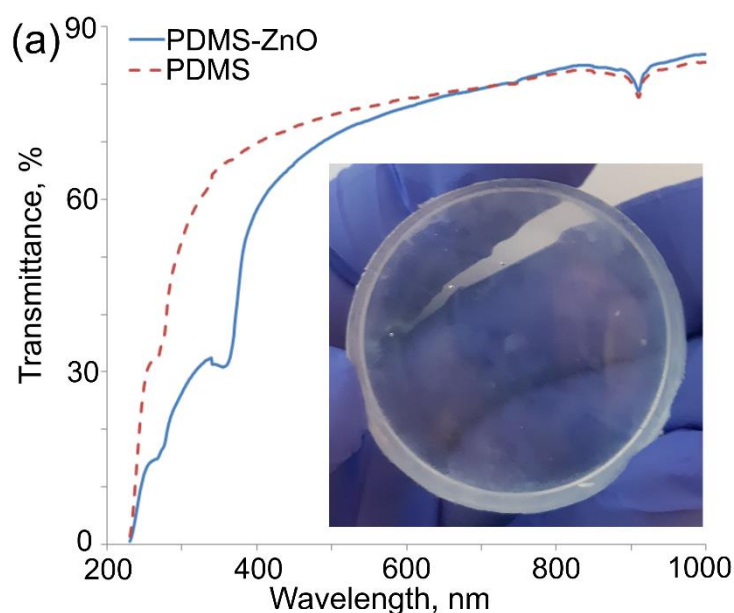


Fig. 6 – Optical transmission spectrum of a sample of the obtained photocatalytic composite material

In the fifth chapter "Practical application of the obtained nano- and microparticles of zinc oxide" the data on the application of the obtained zinc oxide particles in the processes of water purification from toxic organic substances in the processes of final treatment of wastewater from petrochemical enterprises containing phenol and oil

products, are presented. The high efficiency of the studied photocatalysts is shown, and the patents obtained in the course of the dissertation work are presented. The prospects of application of the obtained materials in the technology of industrial wastewater treatment are described in *K15*.

In the *conclusion* the main results of the work are formulated.

1. The optimum conditions for chemical reaction of forming defect zinc oxide nano- and microparticles in aqueous solution of ethylene glycol was determined.
2. The method of obtaining the zinc oxide nano- and microparticles different morphology with the size from 20 to 300 nm with high dislocation density $\sim 10^{15} \text{ m}^{-2}$ and containing oxygen vacancies was developed.
3. It was shown that during annealing in the obtained nano- and microparticles with plate shape at 650 °C due to internal drift processes the interaction of oxygen vacancies with dislocations takes place.
4. Nano- and microplates containing oxygen vacancies near edge and mixed dislocations were found to exhibit photocatalytic activity under the action of irradiation by photons of visible range with a wavelength of 410–420 nm.
5. A method of making photocatalytically active composite material based on polydimethylsiloxane and obtained nano- and microplates of zinc oxide was proposed.

Conclusions

1. Zinc oxide nano- and microplates with high dislocation density $\sim 10^{15} \text{ m}^{-2}$ and oxygen vacancies are formed in a liquid medium during the chemical interaction between zinc chloride and potassium hydroxide occurring at high rate. Several factors, such as high molar ratio of alkali to precursor (15 to 1) and optimal composition of the liquid medium, lead to the high rate of plate formation: 25 % aqueous ethylene glycol solution.
2. Structural transformations of nano- and microplates of zinc oxide with high dislocation density $\sim 10^{15} \text{ m}^{-2}$ and oxygen vacancies occur during annealing at 650 °C due to internal processes of interaction of oxygen vacancies and with dislocations, which leads to the formation of defect complex: dislocation with oxygen vacancy atmosphere.

3. Zinc oxide nano- and microplates exhibit photocatalytic activity under the influence of electromagnetic radiation of visible spectrum due to the absorption of photons with a wavelength of 410–420 nm by oxygen vacancies located near dislocations with an edge component, and the transport of photoelectrons to the crystal surface along the dislocation line.

Publications on the topic of the thesis

Publications in scientific issues, indexing in international reference data based and citing systems Scopus/Web of Science/РИИЦ:

A1. **Sosnin I.M.** ZnO photocatalyst active in the visible light / Sosnin I.M., Romanov, A.E., Vikarchuk, A.A. // **Solid State Technology**. – 2020. – Vol. 63. – Pp. 2651-2663 (Q4, IF=0.1)

A2. **Sosnin I.M.** Aqueous solution synthesis and size control of acid-resistant β -Ga₂O₃ microparticles / Sosnin I.M., Sokura L.A., Dorogov M.V., Smirnova I.G., Romanov A.E. // **Materials Letters**. – 2023. – Vol. 335. – p. 133758 (Q2, IF=3.574)

A3. **Sosnin I.M.** CuO nanowhiskers-based photocatalysts for wastewater treatment / Kozlov A.Yu., Dorogov, M.V., Chirkunova, N.V., Sosnin, I.M., Vikarchuk, A.A., Romanov, A.E. // **Nano Hybrids and Composites**. – 2017. – Vol. 13. – Pp. 183–189. (Q3, IF=0.3)

A4. **Sosnin I.M.** Transparent ZnO-coated polydimethylsiloxane-based material for photocatalytic purification applications / Sosnin I.M., Vlassov S., Akimov E.G., Agenkov V.I., Dorogin L.V. // **Journal of Coatings Technology and Research**. – 2019. – Vol. 17. – Pp. 573–579. (Q2, IF=1.6)

A5. **Sosnin I.M.** An intervention of silver from nanoparticles in murine copper turnover / Rozhkova N.A., Sosnin I.M., Orlov Yu.A., Sankova T.P., Ilyechova E.Yu., Shafeev M.R., P.S., Puchkova L.V., Romanov A.E. // **Materials Physics and Mechanics**. – 2016. – Vol. 29. – № 2. – Pp. 172-179. (Q3, IF=0.6)

A6. **Sosnin I.M.** Electrical and optical properties of transparent conducting ZnO:Al/AgNP multilayer films / Shirshneva-Vaschenko E.V., Sosnin I.M., Nuryev R.K.,

Gladskikh I.A., Liashenko T.G., Bougrov V.E., Romanov A.E. // **Materials Physics and Mechanics**. – 2016. – Vol. 29. – № 2. – Pp. 145-149. (Q3, IF=0.6)

A7. **Sosnin I.M.** Structural-Dependent Photocatalytic Properties of Zinc Oxide/ Sosnin I.M. // **Reviews on Advanced Materials and Technologies**. – 2021. – Vol. 3. – Pp. 13-18 (ПИИЦ)

A8. **Sosnin I.M.** The solution combustion synthesis of ZnO powder for the photodegradation of phenol / Amosov A.P., Novikov V.A., Kachkin E.M., Kryukov N.A., Titov A.A., Sosnin I.M., Merson D.L. // **Ceramics**. – 2022. – Vol. 5. – Pp. 928–946. (Q2, CS=2.6)

A9. **Sosnin I.M.** Application of polydimethylsiloxane in photocatalyst composite materials: a review / Sosnin I.M., Vlassov S., Dorogin L.V. // **Reactive and Functional Polymers**. – 2021. – Vol. 158. – p. 104781 (Q1, IF=3.3)

Patents:

P1. **Sosnin I.M.** Approach of obtaining of photocatalyst based on zinc oxide (In Russian) / Vikarchuk A.A., Malkin V.S., Sosnin I.M., Belko V.L. // **RU 2 678 983 C1**. Published 25.04.2018 Vol. №4. – p. 11.

P2. **Sosnin I.M.** Method for producing photocatalyst from mass-produced zinc oxide powder (In Russian) / Sosnin I.M., Vikarchuk A.A., Malkin V.S. // **RU 2 733 474 C1**. Published 01.10.2020 Vol. №28. – p. 10.

Bulletins of conferences:

K1. **Sosnin I.M.** Modified nanoobjects of zinc oxide, designed for photocatalytic final purification of wastewater under visible light (In Russian) / Sosnin I.M., Ulesovs D.A., Vikarchuk A.A., Romanov A.A. // **Bulletin of VIII International school «Physical material science», publishing house of Togliatti State University, Togliatti, Russia**. (In Russian). – 2017. – Pp. 51–52

K2. **Sosnin I.M.** Influence of non-equilibrium dislocation structure of zinc oxide on its photocatalytic activity / Sosnin I.M., Romanov A.A., Vikarchuk A.A. // **Bulletin of VIII International conference “Crystal physics and deformation behavior of advanced materials”, publishing house of The National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, Russia**. – 2019. – p. 205

K3. **Sosnin I.M.** Chemical synthesis of photocatalytically active disperse particles of β -Ga₂O₃ / Sosnin I.M., Romanov A.E. // **Bulletin of XII The Congress of Young Scientists**, *electronic resource, ITMO University, Saint Peterburg, Russia.* (In Russian) – 2022

K4. **Sosnin I.M.** Sol-gel synthesis of β -Ga₂O₃ disperse particles realized in water-alcohol solutions. / Sosnin I.M., Romanov A.E. // **Bulletin of XII The Congress of Young Scientists**, *electronic resource, ITMO University, Saint Peterburg, Russia.* (In Russian) – 2023

K5. **Sosnin I.M.** Photocatalytic properties of acid-resistant disperse β -Ga₂O₃ / Sosnin I.M., Romanov A.E. // **Bulletin of 51st Scientific and educational-methodological conference of ITMO University**, *electronic resource, ITMO University, Saint Peterburg, Russia.* (In Russian) – 2022

K6. **Sosnin I.M.** Chemical synthesis of acid-resistant disperse β -Ga₂O₃ for photocatalytic application / Sosnin I.M., Romanov A.E. // **Bulletin of 52nd Scientific and educational-methodological conference of ITMO University**, *electronic resource, ITMO University, Saint Peterburg, Russia.* (In Russian) – 2023

K7. **Sosnin I.M.** Silver nanochains, obtained as result of chemical reduction / Sosnin I.M., Vikarchuk A.A., Turkov M.N., Romanov A.A. // **Bulletin of Open school-conference of the CIS countries “Ultrasmallgrain and nanostructural materials**, *publishing house of Bashkir State University, Ufa, Russia.* – 2016. – p. 137 (РИИЦ)

K8. **Sosnin I.M.** Comparison of silver ions and silver nanoparticles effect on E. coli and mice / I. Orlov, E. Ilicheva, I. Sosnin, N. Rozhkova, T. Sankova, D. Kirilenko, P. Babich, L. Puchkova // **Bulletin of 42nd FEBS conference**, *publishing house John Wiley and Sons, Jerusalem, Israel.* – 2017. – p. 355 (Q1, IF=5.8)

K9. **Sosnin I.M.** Photocatalytic degradation of phenol under solar light in the presence of zinc oxide nanosheets, annealed at different temperatures / Sosnin I.M., Ulesova D.A., Romanov A.E., Vikarchuk A.A // **Bulletin of III scientific-technological symposium “Catalytic hydroprocessing in oil refining”**, *electronic resource, Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia.* – 2018. – p. 227

K10. **Sosnin I.M.** Influence of structural parameters of nano- and microparticles of zinc oxide on their photocatalytic properties / Sosnin I.M., Romanov A.E. // **Bulletin of 50th Scientific and educational-methodological conference of ITMO University, electronic resource, ITMO University, Saint Peterburg, Russia.** (In Russian) – 2021

K11. **Sosnin I.M.** Photocatalytic properties of zinc oxide microparticles having inhomogeneous arrangement of dislocations / Sosnin I. M. // **Bulletin of X International school «Physical material science», publishing house of Togliatti State University, Togliatti, Russia.** – 2021. – Pp. 78–79

K12. **Sosnin I.M.** Physics and chemistry of solution combustion synthesis of zinc oxide nanopowder from zinc nitrate-urea reagents / Moiseev N. V., Amosov A. P., Novikov V. A., Vikarchuk A. A., Sosnin I. M. // **Bulletin of The 2d International conference on physics and chemistry of combustion and processes in extreme environments “ComPhysChem’20”, AIP publishing, New York, USA.** – 2020. – p. 020011

K13. **Sosnin I.M.** Transparent photocatalytic PDMS/ZnO composite for water purification / Sosnin I.M., Akimov E. G., Agenkov V. I., Dorogin L. M. // **Bulletin of The international conference “Advanced materials week”, electronic resource, ITMO University, Saint Petersburg, Russia.** – 2019. – p. 71

K14. **Sosnin I.M.** Composite materials based on polydimethylsiloxane and zinc oxide for purification of wastewater / Akimov E.G., Sosnin I. M., Vikarchuk A.A.// **Bulletin of IX International school «Physical material science», publishing house of Togliatti State University, Togliatti, Russia.** – 2019. – Pp. 204–205

K15. **Sosnin I.M.** Nanotechnology of deep purification of wastewater of airport from toxic pollutions, materials and equipment for it realization. / Vikarchuk A.A., Sosnin I.M., Stepanov S.V., Stepanov A.S. // **Bulletin of 13th International exhibition of water management Ecwatech, publishing house “Orion”, Moscow, Russia.** (In Russian). – 2018. – Pp. 18–23

Введение

Оксид цинка – кристаллический материал, стабильный при нормальных условиях только в виде одной аллотропной модификации, которая имеет структуру вюрцита. Эта структура является нецентросимметричной и в сочетании с сильно полярной химической связью обуславливает высокий пьезоэлектрический эффект. Оксид цинка является прямозонным полупроводником, имеет ширину запрещенной зоны 3,36 эВ [Morkoç H and Özgür Ü 2009 *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology* (Weinheim: Wiley-VCH)], что соответствует энергии фотона ближней ультрафиолетовой области спектра электромагнитного излучения. Уменьшение размеров кристалла оксида цинка до величин менее 100 нм приводит к заметному увеличению пьезоэлектрических констант [Zhao M-H, Wang Z-L and Mao S X *Nano Lett.* 4 (2004) 587–90], а также снижению интенсивности процессов рекомбинации электронов и дырок. Благодаря своим характеристикам нано- и микрочастицы оксида цинка наряду с технологиями, основанными на фото- и пьезоэлектрическом эффекте, находят применение в фотокаталитической очистке воды и воздуха.

Актуальность темы исследования обусловлена тем, что оксид цинка может поглощать излучение видимой области спектра за счет появления дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне, возникающих ввиду наличия искажений кристаллической решетки. Это свойство оксида цинка имеет не только теоретическую, но и практическую значимость. Наличие дефектов в полупроводниковых кристаллах расширяет диапазон электромагнитных волн, способных инициировать фотокаталитическую реакцию. В случае оксида цинка такой диапазон может включать волны видимой области спектра, а значит фотокаталитическая реакция в присутствии дефектного оксида цинка может протекать при облучении солнечной радиацией. Кислородная вакансия наряду с другими точечными дефектами обуславливает такое поглощение. Существуют разные оценки глубины залегания уровня кислородной вакансии: от 0,2 эВ [Bateman T B *Journal of Applied Physics* 33 (1962) 3309–12] до 1 эВ [Janotti A and Walle C G V de Rep. Prog. Phys. 72 (2009) 126501] ниже края зоны проводимости.

Эффективным способом установления глубины залегания уровня является измерение длины волны электромагнитного излучения, под действием которого инициируется фотокаталитическая реакция. Добавление наночастиц серебра к дисперсным частицам оксида цинка способствует интенсификации фотокатализа. В диссертации экспериментально исследуется эволюция дефектной структуры нано- и микрочастиц оксида цинка и выявляется роль дефектов в процессах поглощения света такими нано- и микрообъектами.

Целью работы являлось установление влияния дефектной структуры и морфологии нано- и микрочастиц оксида цинка на фотокаталитические свойства в том числе в присутствии наночастиц серебра под действием электромагнитного облучения ультрафиолетового и видимого диапазонов.

Задачи работы включали:

1. Получение сферических, стержнеобразных, пластинчатых и звездчатых нано- и микрочастиц оксида цинка, а также наночастиц серебра методами коллоидной химии.
2. Исследование дефектной структуры, морфологии, фазового состава, элементного состава и зонной структуры полученных нано- и микрочастиц оксида цинка методами рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии, инфракрасной спектрометрии и спектрофотометрии ультрафиолетового и видимого диапазонов.
3. Исследование кинетики фотокаталитического процесса окисления фенола, растворенного в воде, под действием электромагнитного излучения ультрафиолетового и видимого диапазонов спектра при наличии нано- и микрочастиц оксида цинка в том числе совместно с наночастицами серебра
4. Разработка физической модели влияния дефектной структуры и морфологии нано- и микрочастиц оксида цинка на их фотокаталитическую активность в условиях воздействия электромагнитного облучения ультрафиолетового и видимого диапазонов спектра.
5. Получение композиционного фотокаталитически активного материала на основе исследованных нано- и микрочастиц оксида цинка.

Научная новизна работы заключается в том, что:

1. Выявлены условия формирования нано- и микрочастиц оксида цинка в форме пластинок, стержней, сфер и звездчатых многогранников с высокой плотностью дислокаций $\sim 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и кислородными вакансиями в результате химической реакции взаимодействия прекурсора цинка и гидроксида калия.

2. Показано, что отжиг при $650 \text{ }^\circ\text{C}$ нано- и микропластинок оксида цинка с исходной высокой плотностью дислокаций $\sim 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и кислородными вакансиями способствует сдвигу спектра поглощения электромагнитных волн в видимую область спектра.

3. Установлено, что поглощение электромагнитного излучения видимой части спектра нано- и микропластинками оксида цинка обусловлено кислородными вакансиями, расположенными вблизи краевых и смешанных дислокаций.

4. Показано, что использование наночастиц серебра, на поверхности которых при воздействии электромагнитным облучением с длиной волны 410–420 нм образуются локализованные плазмон-поляритоны, позволяет увеличить константу скорости фотокаталитического окисления фенола в три раза под действием электромагнитного излучения ультрафиолетовой области (длина волны 365 нм) и шесть раз под действием излучения видимой области (длина волны 410–420 нм).

Методы исследования

Для выполнения поставленных задач были использованы современные физико-химические методы исследования состава, структуры, морфологии и свойств полученных нано- и микрочастиц. Достоверность использованных методов показана далее в тексте автореферата.

Практическая значимость работы

1. Разработан химический метод получения нано- и микрочастиц оксида цинка разной морфологии размером от 20 до 300 нм, пригодных для использования в качестве активного компонента солнечных панелей, композиционных материалов с полимерной матрицей, а также в качестве фотокатализатора.

2. Полученные нано- и микрочастицы оксида цинка в форме пластинок показали высокую фотокаталитическую активность под действием электромагнитного облучения видимой и ультрафиолетовой областей спектра в ходе окисления фенола, растворенного в воде в концентрации до 1 мг/л.

3. Изготовлены образцы композиционного фотокаталитически активного материала на основе полученных нано- и микрочастиц оксида цинка и оптически прозрачной полимерной матрицы из полидиметилсилоксана (ПДМС).

4. Разработан химический метод получения наночастиц серебра, на которых при воздействии электромагнитным излучением, формируется локализованный плазмон-поляритон с резонансной длиной волны больше 400 нм.

5. Показано, что полученные наночастицы серебра продемонстрировали высокую антибактериальную активность.

В ходе выполнения диссертационной работы было получено **2 патента**, которые указаны в конце автореферата.

Положения, выносимые на защиту

1. Нано- и микрочастицы оксида цинка в форме пластинок с высокой плотностью дислокаций $\sim 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и кислородными вакансиями формируются в водном растворе этиленгликоля в результате химического взаимодействия хлорида цинка и гидроксида калия при их молярном соотношении 1 к 15.

2. Отжиг нано- и микропластинок оксида цинка при 650 °С способствует перемещению кислородных вакансий к дислокациям, обладающим краевой компонентой, что приводит к образованию дефектного комплекса: дислокация с атмосферой кислородных вакансий.

3. Нано- и микропластинки оксида цинка проявляют фотокаталитическую активность под действием облучения видимой области электромагнитного спектра вследствие поглощения фотонов с длиной волны 410–420 нм кислородными вакансиями, расположенными вблизи дислокаций, обладающих краевой компонентой.

Апробация работы

- Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы», **Уфа, Россия, 2016.**
- *42nd FEBS Congress, Jerusalem, Israel, 2017.*
- VIII Международная школа «Физическое материаловедение», **Тольятти, Россия, 2017.**
- 13-й Международный водный форум «Вода: Экология и технология» *Экватэк, Москва, Россия, 2018.*
- III Scientific-Technological Symposium “Catalytic hydroprocessing in oil refining”, **Lyon, France, 2018.**
- The international conference “Advanced materials week”, **Saint Petersburg, Russia, 2019.**
- VIII Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», **Москва, Россия, 2019.**
- IX Международная школа «Физическое материаловедение», **Тольятти, Россия, 2019.**
- The 2d International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments “ComPhysChem’20”, **Samara, Russia, 2020.**
- 50-я Научная и научно-методическая конференция Университета ИТМО, **Санкт-Петербург, Россия, 2021.**
- X Международная школа «Физическое материаловедение», **Тольятти, Россия, 2021.**
- 51-я Научная и научно-методическая конференция Университета ИТМО, **Санкт-Петербург, Россия, 2022.**
- XI Конгресс молодых ученых, **Санкт-Петербург, Россия, 2022.**
- 52-я Научная и научно-методическая конференция Университета ИТМО, **Санкт-Петербург, Россия, 2023.**
- XII Конгресс молодых ученых, **Санкт-Петербург, Россия, 2023.**

Достоверность полученных результатов обеспечена применением современных точных физико-химических экспериментальных методов исследования морфологии, внутренней структуры, оптических и фотокаталитических свойств нано- и микрочастиц. Для проведения исследований использовалось современное аналитическое поверенное оборудование. Полученные экспериментальные данные сопоставлялись с данными, описанными в научной литературе, в тех случаях, где это было возможно.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 9 статей в журналах, индексируемых в Scopus/Web of Science/РИНЦ, из них 3 статьи опубликованы в отечественных журналах и 6 статей – в зарубежных журналах. Кроме того, опубликовано 15 статей в материалах конференций. Список опубликованных работ приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора состоит в анализе научной литературы по теме диссертации, в разработке методов получения нано- и микрочастиц, в проведении исследований их структуры, свойств и фотокаталитической активности, анализе и обсуждении результатов экспериментов и написании научных публикаций по теме диссертации.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка использованных источников. Работа изложена на 162 страницах, включает в себя 28 рисунков, 3 таблицы. Список использованной литературы включает в себя 111 источников.

ГЛАВА 1. Основные свойства нано- и микрочастиц оксида цинка и методы их получения

1.1. Оксид цинка и области его применения

Оксид цинка при атмосферном давлении стабилен только в виде одной аллотропной модификации. Эта модификация имеет структуру вюрцита и описывается пространственной группой $R\bar{6}_3mc$ [1], относящейся к гексагональной сингонии. Элементарная ячейка вюрцита (Рис. 1) состоит из двух взаимопроникающих гексагональных призм, обладающих поворотной осью шестого порядка. Каждая из призм состоит из атомов одного сорта, таким образом, в кристалле имеются подрешетка кислорода и подрешетка цинка, соответственно. Каждый атом цинка окружен четырьмя атомами кислорода и наоборот; такая тетраэдрическая конфигурация типична для гибридизации SP^3 . Оси обеих подрешеток совпадают с единичным направлением $[0001]$, вследствие чего кристалл оксида цинка демонстрирует анизотропию строения и физических свойств. Структурные характеристики элементарной ячейки оксида цинка при нормальных условиях были исследованы Kisi E.H. и Elcombe M.M. [2] посредством метода дифракции нейтронов. Результаты исследований показали, что параметры решетки составляют $a=b=3,2501 \text{ \AA}$, $c=5,2071 \text{ \AA}$, объем элементарной ячейки равен $47,63 \text{ \AA}^3$, подрешетки смещены друг относительно друга вдоль направления $[0001]$ на величину $0,3817c$. Соотношение параметров решетки элементарной ячейки идеального вюрцита $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$. Однако в случае оксида цинка это соотношение составляет $1,6021$ [2] ввиду механической деформации вдоль единичного направления [3], вызванной электростатическим взаимодействием между ионами кислорода и цинка.

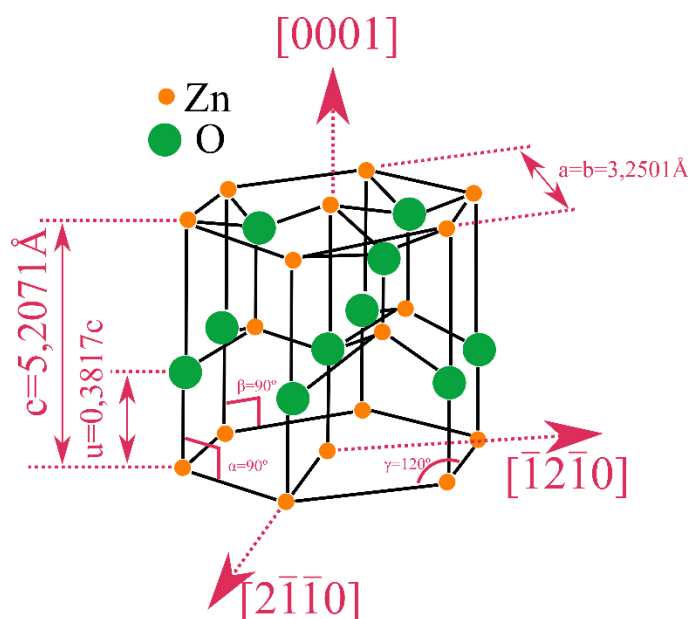


Рис. 1 – Структура элементарной ячейки оксида цинка в аллотропной модификации вюрцита

Механическое поведение вюрцитоподобного кристалла описывается матрицей модулей упругости, в котором имеется пять независимых компонент (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44}) и одна зависимая ($C_{66} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$) [4]. Объемный модуль Юнга поликристаллического оксида цинка составляет $E = 119,85$ ГПа [5], значения компонент матрицы, выраженные через объемный модуль Юнга равны $C_{11} = 2,09E$ [6], $C_{12} = 1,2E$ [7], $C_{13} = 1,05E$ [6], $C_{33} = 2,11E$ [7], $C_{44} = 0,42E$ [7]. Деформация, возникающая в случае приложения механической нагрузки на кристалл оксида цинка в направлении $[0001]$, описывается продольной и поперечной компонентами C_{11} и C_{66} соответственно. Decremps F. с соавторами работе [8] отмечают, что при нагревании монокристалла оксида цинка до 600 °С значения компонент C_{44} и C_{66} дополнительно снижаются относительно компоненты C_{11} . Колебания атомов кристаллической решетки оксида цинка описываются двенадцатью фоновыми модами, в числе которых одна продольная акустическая мода, две поперечные акустические моды, шесть поперечных оптических и три продольных оптических моды [4,9].

Сочетание нецентросимметричной структуры и высокой степенью полярности химической связи делает оксид цинка материалом с ярко выраженными пьезоэлектрическими свойствами. В сравнении с другими полупроводниками,

имеющими структуру вюрцита, такими как оксид бериллия и сульфид цинка, оксид цинка демонстрирует наибольшее значение пьезоэлектрической константы [10]. Матрица пьезоэлектрических констант вюрцита состоит из трех независимых компонент $e_{15} = -0,48 \text{ C/m}^2$, $e_{31} = -0,573 \text{ C/m}^2$ и $e_{33} = 1,321 \text{ C/m}^2$ [6]. Поляризация, вызванная деформацией кристалла оксида цинка в направлении [0001] и перпендикулярном ему описывается компонентами e_{33} и e_{31} соответственно, третья компонента матрицы пьезоэлектрических констант e_{15} описывает электрическое поле, возникающее в следствие деформации сдвига в кристалле оксида цинка [4].

Harrison S.E. в работе [11] высказывает предположение о том, что электросопротивление оксида цинка отличается в 4–10 раз в зависимости от кристаллографического направления. Более точная оценка анизотропии электропроводности кристалла оксида цинка приводится Sato Y. и его соавторами в [12]. Измеряя вольтамперную характеристику, они установили, что электросопротивление монокристалла оксида цинка составляет 1,6 и 17 Ом·см направлениях [0001] и типа $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, соответственно. При помощи метода исследования эффекта Холла при разных температурах Look D.C. и соавторы [13] установили, что при комнатной температуре концентрация свободных носителей в оксиде цинка составляет $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а их подвижность $205 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Оксид цинка является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны равной 3,36 эВ, что соответствует энергии фотона электромагнитного излучения ближней ультрафиолетовой части спектра. Носителями заряда в оксиде цинка выступают электроны, поскольку уровень его Ферми расположен на 0,2 эВ ниже края зоны проводимости [14]. Коэффициент оптического поглощения оксида цинка составляет 10^{-5} см^{-1} ($\lambda=365 \text{ нм}$), что соответствует проникновению фотонов на глубину 100 нм кристалла при облучении [4,15].

Приведенное выше описание свойств оксида цинка делает его пригодным для использования в качестве активного материала в пьезоэлектрике, сенсорике, оптоэлектронике и т.д. Например, в патенте [16] описан пьезоэлектрический генератор, способный преобразовывать энергию магнитного поля в электрический

ток. В наностержнях оксида цинка, закрепленных на диэлектрической подложке, возникает электрический ток за счет пьезоэффекта. Магнитные наночастицы, закрепленные на стержнях оксида цинка, способствуют колебаниям во внешнем магнитном поле. Пьезоэлектрический эффект оксида цинка также позволяет создавать датчики вакуума, как это показано в работе [17]. К числу измерительных приборов, в устройстве которых используется оксид цинка, также относят и газовые сенсоры. Адсорбция молекул газа на поверхности оксида цинка приводит к изменению электросопротивления. Измеряя величину этого электросопротивления, можно определить концентрацию химического соединения в газе. Сенсоры на основе оксида цинка позволяют измерять концентрацию угарного газа [18], водорода [19,20], оксидов азота [21] и др. Известны сенсоры, работа которых возможна под действием ультрафиолетового облучения, например озона [22]. Возникновение фототоков в оксиде цинка лежит в основе создания фотодетекторов, а также солнечных батарей. В дополнение ко всему перечисленному важно отметить, что оксид цинка может быть использован в качестве фотокатализатора [23–25]. Детально фотокаталитические свойства будут рассмотрены ниже.

1.2. Влияние несовершенств кристаллического строения на свойства оксида цинка

Искажения (дефекты) кристаллической решетки оказывают влияния на свойства реальных кристаллов оксида цинка, в частности к таким дефекты можно отнести поверхность кристалла, дислокации, точечные дефекты, а также, комплексы вышеупомянутых дефектов.

Поверхность кристалла оксида цинка покрыта как полярными, так и неполярными кристаллографическими плоскостями ввиду нецентросимметричности строения. Полярными являются плоскости базиса $(000\bar{1})$ -O и (0001) -Zn, тогда как призматические плоскости неполярны ввиду чередования знака заряда ионов, составляющих эти плоскости. В работе [26] Wöll C. сравнивает электронные свойства полярных и неполярных плоскостей оксида

цинка. Он утверждает, что полярная плоскость (000 $\bar{1}$)-O в отличие от других приобретает металлические свойства в случае адсорбции молекул химических соединений, например водорода, что может быть вызвано наличием поверхностных уровней Тамма [27] и Шокли [28] на этой плоскости.

Среди точечных дефектов в описании оптоэлектронных свойств наибольший интерес представляют кислородные вакансии, т.к. они проявляют донорные свойства и увеличивают концентрацию свободных носителей в полупроводниках n-типа. Предметом научной дискуссии остается то, какое значение энергии локального уровня соответствует кислородной вакансии. Bateman T.V. в работе [7] утверждает, что энергия ионизации кислородной вакансии составляет 0,2 эВ. Результаты теоретического моделирования представлены в работе [29], авторы используя метод Коха-Шама [30], приходят к выводу о том, что энергетический уровень, соответствующий кислородной вакансии, расположен на 0,6 эВ ниже края зоны проводимости. Janotti A. и Van de Walle C.G. [31] опровергают эту точку зрения и говорят, что кислородная вакансия создает энергетический уровень, расположенный на 1 эВ ниже края зоны проводимости. При этом непреднамеренную электропроводность оксида цинка авторы связывают с наличием атомов водорода, растворенных в кристалле оксида цинка.

В отличие от вакансий дислокация является линейным дефектом, поэтому локальные уровни, обусловленные наличием оборванных химических связей, располагаются вдоль ее линии и выстраиваются в цепочку. Soleimanian V. и Aghdaee S.R. в работе [32] описывают зависимость оптических свойств тонких пленок оксида цинка от плотности дислокаций. Пленки были отожжены при разных температурах от 350 °С до 600 °С, плотность дислокаций в них была оценена путем анализа уширения рентгеновских рефлексов. Снижение плотности дислокаций с $\sim 10^{15} \text{ м}^{-2}$ до $\sim 10^{14} \text{ м}^{-2}$ наблюдалось при увеличении температуры отжига и сопровождалось увеличением величины ширины запрещенной зоны с 3,36 эВ до 3,47 эВ. Электропроводящие свойства дислокаций в пленках оксида цинка изучались Miyamoto K. с соавторами [33], авторы показывают, что подвижность электронов с пленке максимально возрастает до $145 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при

условии минимальной плотности дислокаций. При этом сообщается, что на электропроводность пленок влияют краевые дислокации и смешанные, в то время как винтовые имеют слабый эффект. Авторы предполагают, что краевая дислокация порождает цепочку акцепторных уровней, в результате чего она захватывает электроны проводимости, снижая электропроводность кристалла. Отличие электронных свойств дислокаций в полупроводниках объясняется в книге Бонч-Бруевича В.Л. и Калашникова С.Г. [34]. Акцепторные свойства проявляют дислокации, вдоль которых располагаются ненасыщенные химической связи. Дислокация, проявляющая донорные свойства, в n-полупроводнике обладает положительным зарядом. Такая дислокация окружена цилиндрической поверхностью индуцированного отрицательного заряда. Цепочка дополнительных энергетических уровней создает вдоль дислокации энергетические зоны, «дислокационные зоны». Шувалов Л.А. с соавторами [35] пишут, что полупроводниковых кристаллах соединений $A^{II}B^{VI}$, обладающих значительной долей ионной связи, существуют краевые дислокации, лежащие в плоскости (0001), которые проявляют как донорные, так и акцепторные свойства. В оксиде цинка положительно заряженные дислокации лежат в плоскости $(000\bar{1})-O$, электропроводность вдоль линии такой дислокации увеличивается.

Необходимо подчеркнуть, что дислокации в результате взаимодействия с точечными дефектами, например с вакансиями, могут образовывать дефектные комплексы. Хитр Дж. и Лоте И. [36] показывают, что вакансии и междоузлия взаимодействуют только с дислокациями, обладающими краевой компонентой. В области сжатия возникает повышенная концентрация вакансий и пониженная концентрация междоузлий. Вакансия при этом располагается вдоль края экстраплоскости. Так как химический потенциал вакансии имеет градиент при отдалении от дислокации, то вдоль этого градиента будет наблюдаться поток вакансий, а сама дислокация будет переползать путем испускания или поглощения вакансии. В оксиде цинка ввиду полярности химической связи между дислокацией и точечным дефектом помимо упругого взаимодействия действуют также и электрические силы. В работе [37] Новиков И.И. утверждает, что краевая и

смешанные дислокации являются электрическим линейным диполем, поэтому именно такие дислокации могут взаимодействовать с точечными дефектами, несущими заряд. Вблизи края экстраплоскости положительно заряжена область сжатия, поэтому кулоновские силы отталкивают одноименно заряженные кислородные вакансии от этой области. При этом силы упругого взаимодействия притягивают вакансию в область сжатия, как это показано в работе [36]. Таким образом на кислородную вакансию, расположенную вблизи края экстраплоскости действуют две противоположные по направлению силы. Равновесие этих двух сил является условием образования атмосферы Коттрелла. В качестве точечного дефекта в данной ситуации может выступать как примесный атом, так и вакансия. Шувалов Л.А. с соавторами [35] пишут, что электрическое взаимодействие дислокаций с заряженными точечными дефектами в случае ионных и ковалентных кристаллов проявляется сильнее, чем в случае металлов. Дислокации, участвующие в пластической деформации, становятся заряженными за счет появления на них заряженных ступенек в процессе движения. Такие ступеньки могут формироваться на дислокации в результате ухода с края полуплоскости вакансий под действием тепловых флуктуаций. Электростатическое взаимодействие ступенек с точечными дефектами приводит к образованию скоплений, которые носят название облаков Дебая-Хюккеля [38].

Влияние дефектных комплексов на оптоэлектронные свойства оксида цинка описаны Ohno Y. с соавторами. Например, в работе [39] они раскрывают результаты исследования фотолюминесцентных свойств кристаллов оксида цинка, содержащих дефектные комплексы. Монокристалл оксида цинка был подвергнут пластической деформации при повышенных температурах 650–850 °С и при постоянной скорости нагрузки $4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ до деформации сдвига 0,3. Нагрузка была приложена под углом 45 °С относительно направления [0001]. Плотность дислокаций в кристалле достигла значения $10^{13}–10^{14} \text{ м}^{-2}$. Образцы продемонстрировали люминесценцию, соответствующую экситонной излучательной рекомбинации, энергия эмиссии фотона составила от 3,100 до 3,345 эВ. Интенсивность излучения возрастала с ростом плотности дислокаций. Авторы

делают вывод о том, что эта эмиссия исходит не из ядра дислокации, а из точечных дефектов, расположенных вблизи дислокаций. Фотоэмиссия говорит о наличии дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне. Повышенные температуры являются условием миграции точечных дефектов в направлении дислокаций. Важно отметить, что Janotti A. и Van de Walle C. G. в работе [40] утверждают, что температура повышения интенсивности диффузии кислородных вакансий составляет 636 °С, из чего можно сделать вывод, что в [39] речь идет, именно, о дефектных комплексах, образованных дислокациями и кислородными вакансиями. Ohno Y. с соавторами в работе [41] сравнили оптические свойства кристаллов оксида цинка, подвергнутых пластическим деформациям как при повышенных температурах, так и при нормальных условиях. Исследователи установили, что дислокации, возникшие в кристалле оксида цинка при комнатной температуре, являются центрами безизлучательной рекомбинации, а дислокации, введенные в кристалл при нагреве, образуют с точечными дефектами центры излучательной рекомбинации. Авторы выделяют два энергетических уровня излучательной рекомбинации, расположенных ниже края ширины запрещенной зоны на $0,30 \pm 0,10$ эВ и $0,05 \pm 0,01$ эВ соответственно. Пространственное расположение дислокаций, вокруг которых выстраиваются описанные выше точечные дефекты, Ohno Y. с соавторами изучили при помощи просвечивающей электронной микроскопии и привели в статье [42]. Выяснилось, что уровень, расположенный ниже края зоны проводимости на $0,30 \pm 0,10$ эВ, соответствует дефектному комплексу, образованному из донорного точечного дефекта и дислокации, лежащей в плоскости базиса (0001). При этом уровень с глубиной залегания $0,05 \pm 0,01$ эВ соответствует дефектному комплексу, образованному дислокацией, лежащей в призматической плоскости ($1\bar{1}00$), и точечным дефектом, обладающим акцепторными свойствами. Представленные выше сведения о влиянии дефектной структуры на оптоэлектронные свойства оксида цинка могут позволить объяснить известные примеры фотокатализа в присутствии дефектного оксида цинка, а также спрогнозировать не описанные ранее фотокаталитические свойства.

1.3. Фотокаталитические свойства оксида цинка

Известен ряд примеров использования полупроводниковых материалов в качестве катализаторов и фотокатализаторов. Артемьев М.Ю. и Рябчук В.К. в своей работе [43] дают историческую справку о развитии научных представлений о фотокатализе, Крылов О.В. в книге [44] описывает электронную теорию катализа на полупроводниках, в том числе на оксидах металлов. По мнению академика Пармона В.Н. [45] изменение скорости или инициирование химической реакции в присутствии фотокатализаторов является фотокатализом. При этом фотокатализатор вступает в многократные промежуточные взаимодействия с реагирующими веществами и регенерирует свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий. Принципиальная схема механизма фотокаталитического процесса представлена на Рис. 2. Из схемы видно, как химическая реакция на поверхности полупроводника инициируется фотоэлектронами, возникающими в результате воздействия электромагнитного облучения с энергией фотона, превышающего величину ширины запрещенной зоны полупроводника. В случае протекания процесса в воде фотоэлектроны инициируют образование активных радикалов гидроксила и кислорода, которые в свою очередь способствуют химической деструкции растворенных в воде веществ.

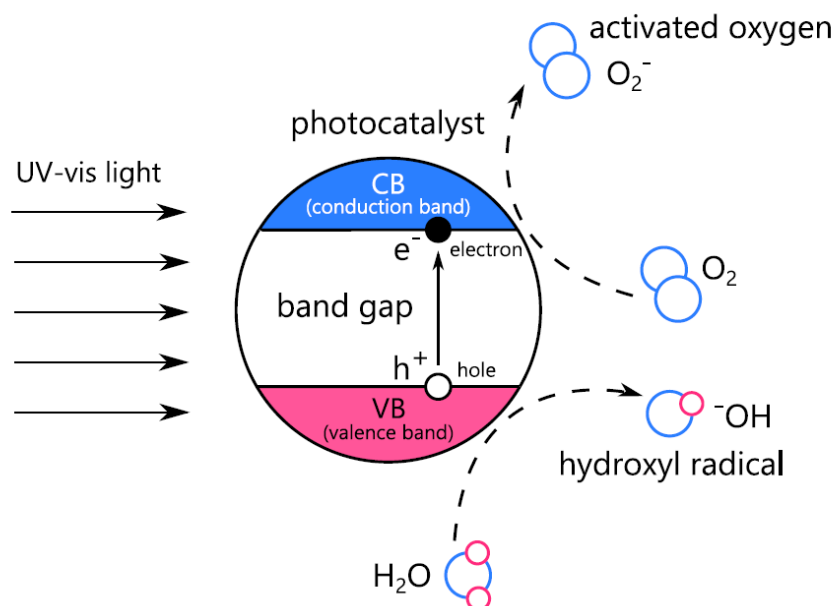


Рис. 2 – Принципиальная схема механизма фотокаталитического процесса
(Adapted from [46])

В 1955 году Markham M.C. в работе [47] указала на то, что фотокаталитическую активность оксида цинка в существенной степени определяют свойства поверхности. Дисперсные частицы оксида цинка размером около 100 нм представляют интерес ввиду высокой удельной поверхности, снижения вероятности процессов рекомбинации электронов и дырок, т.к. носители зарядов будут находиться на поверхности кристалла, наибольшего количества поглощаемых фотонов, т.к. коэффициент оптического поглощения оксида цинка составляет 10^{-5} см^{-1} ($\lambda=365 \text{ нм}$) [4,15].

Морфология частиц оксида цинка сказывается на скорости фотокатализа благодаря отличию в огранке. Причины такого влияния могут заключаться в анизотропии электропроводности кристаллов оксида цинка [11,12]. Jang E. S. с соавторами в работе [48] приводят результаты сравнения фотокаталитической активности частиц оксида цинка разной морфологии: нанопластины, наностержни и микростержни. Скорость фотокаталитического разложения пероксида водорода в присутствии нанопластинок оказалась в 2,5 раза выше, чем в присутствии наностержней. Авторы объясняют это явление увеличением суммарной площади поверхности, покрытой кристаллографическими плоскостями (0001), у

нанопластинок $3,53 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как у стержней эта величина составляет $0,12 \text{ м}^2/\text{г}$. В работе [49] Li D. с соавторами приводят результаты фотокаталитических испытаний частиц оксида цинка разной морфологии, авторы отмечают, что увеличение отношения площадей кристаллографических плоскостей типа $\{10\bar{1}0\}$ к плоскости (0001) от 1,175 до 1,304 способствует возрастанию константы скорости разложения ацетальдегида с $1,1 \cdot 10^{-7}$ до $4,6 \cdot 10^{-7}$ моль/мин. При этом удельная поверхность частиц снижалась с 27,5 до $6,5 \text{ м}^2/\text{г}$. Эта зависимость не соблюдается при условии дальнейшего снижения удельной поверхности до $1,2 \text{ м}^2/\text{г}$. Некоторые авторы утверждают, что плоскости типа $\{10\bar{1}0\}$ проявляют более высокую фотокаталитическую активность, чем плоскость (0001) [50,51], однако они не приводят данные удельной поверхности этих кристаллографических плоскостей. Результаты моделирования электронной структуры и оптических свойств разных кристаллографических плоскостей, выполненные при помощи теории функционала плотности, представлены в работе Zhang H. с соавторами [52]. На основании сравнения свойств четырех плоскостей: $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$, (0001)-Zn, $(000\bar{1})$ -O, авторы делают вывод, что (0001)-Zn проявляет максимальную фотокаталитическую активность ввиду того, что уровень Ферми на этой плоскости располагается максимальной близко к краю зоны проводимости, что способствует увеличению электропроводности. Шероховатость поверхности фотокатализатора заметно сказывается на его активности. В работе [53] показано, что формирование поверхностных ямок размером 10–20 нм в ходе термообработки привело к возрастанию фотокаталитической активности. В работе [54] описаны фотокаталитические свойства иерархических структур на поверхности массивных кристаллов оксида цинка.

Из числа точечных дефектов, оказывающих влияние на свойства оксида цинка, наиболее подробно изучались кислородные вакансии. Донорные свойства кислородных вакансий способствуют увеличению концентрации свободных электронов в оксиде цинка и ускорению фотокаталитической реакции, соответственно. В работе [55] Вога Т. с соавторами показывают результаты фотокаталитических испытаний наностержней оксида цинка, содержащих

кислородные вакансии. Стержни были отожжены при разных температурах от 90 °С до 450 °С. Концентрация кислородных вакансий была оценена при помощи фотолюминисцентных спектров и сопоставлена с величиной константы скорости фотокаталитического окисления фенола. Активность возрастала с увеличением температуры отжига до 250 °С, далее снижалась. Авторы объясняют это диффузией кислородных вакансий к поверхности стержней. Кислородные вакансии выступают активными центрами фотокатализатора. Дальнейшее увеличение температуры отжига способствует релаксации кислородных вакансий.

Роль дислокаций в фотокаталитических свойства оксида цинка на данный момент изучена слабо. Однако, можно предполагать, что фотокаталитическая активность частиц оксида цинка будет возрастать с увеличением плотности краевых дислокаций, лежащих в плоскости базиса (0001) ввиду того, что вдоль таких дислокаций электропроводность выше, чем вдоль других. Кроме того, наличие внутренних напряжений будет способствовать дополнительному зарождению зарядов ввиду ярко выраженных пьезоэлектрических свойств [10]. Было описано влияние дислокаций на фотокаталитическую активность других полупроводников, например TiO_2 [56]. Показано, что наличие дислокаций в стержне толщиной около 20 нм, расположенных вдоль стержня, увеличивает фотокаталитическую активность. Авторы предполагают, что дислокация приводит к локальному снижению ширины запрещенной зоны за счет снижения нижнего порога зоны проводимости.

Фотокаталитическая очистка позволяет устранить загрязняющие вещества, растворенные в концентрациях близких к предельно допустимым значениям (ПДК). Оксид цинка является одним из наиболее распространенных фотокатализаторов в международном рынке. Отличительной особенностью является то, что оксид цинка подвергается химической коррозии как в щелочных, так и в кислотных средах. Наиболее перспективно применять оксид цинка для очистки сточных вод, рН которых равна 7, например он используется для обработки воды нефтехимических предприятий, содержащей фенол [57–59].

1.4. Методы получения нано- и микрочастиц оксида цинка

Задача получения дисперсных частиц заданной морфологией, дефектной структуры и размерами может быть успешно решена путем использования принципов коллоидной химии. В этом случае в жидком растворе осуществляется необратимая химическая реакция, результатом которой является формирование твердого тела. Тип химической реакции определяется характером формирующегося материала. Оксиды металлов получают термической деструкцией соответствующих гидроксидов металлов, которые в свою очередь образуются в результате химического взаимодействия солей этих металлов со щелочами. Морфология, размеры и внутренняя структура частиц при этом варьируется путем изменения состава реакционной смеси и условий протекания реакции. Состав исходной реакционной смеси складывается из трех основных типов компонентов: прекурсор металла, щелочь и растворитель, используемый в качестве среды реакции синтеза. В ряде случаев вводится еще один компонент – поверхностно-активные вещества.

Для получения частиц оксида цинка в качестве прекурсора используют соли цинка, такие как ацетат [60–62], хлорид [63–65], нитрат [66–68]. Реже в литературе встречаются примеры использования и других прекурсоров: ацетил ацетат [57], перхлорат [69], сульфат [70] или порошок металлического цинка [54,71]. Тип используемого прекурсора оказывает влияние на размер и качество сольватной оболочки иона в растворе, что в результате сказывается на скорости формирования частиц оксида цинка, а следовательно, на их огранке и степени кристалличности. В частности, в работах [65,72] показано, что при прочих равных условиях синтеза использование ацетата цинка позволяет получать ограненные пластинки и конусы, а использование хлорида или нитрата – сферические частицы без огранки. В работе [57] автора показывают, что использование ацетилацетата цинка привело к образованию агломератов мелких частиц размером 15–25 нм, а использование ацетата – к образованию частиц в форме совершенных гексагональных конусов высотой около 1 мкм, сторона конуса составляет 300 нм. Известны примеры

получения сферических частиц из ацетата цинка [69,73,74], одномерных частиц (стержней и трубок) из ацетата [51,58,75] и нитрата цинка [53,70,76], однако образование двумерных частиц в виде пластинок описано в случае использования хлорида цинка в качестве прекурсора [58,71]. При этом из хлорида цинка при определенных условиях могут формироваться частицы разной морфологии, например сферические частицы [65,77].

Тип щелочи, взаимодействующей с ионами цинка, также в существенной мере влияет на характеристики формирующихся частиц, в работе [76] представлены данные о влиянии наименования щелочного металла в ряду: гидроксид лития (LiOH), гидроксид натрия (NaOH), гидроксид калия (KOH) и гидроксид цезия (CsOH). Использование LiOH способствует формированию гексагональных пирамид, в остальных случаях формируются стержни. Скорость химической реакции синтеза в ряду от NaOH до CsOH возрастает от 0,7 до 1,94 час⁻¹, а диаметр стержней и отношение длины к диаметру уменьшаются. В литературе описаны примеры синтеза ограниченных частиц с использованием LiOH [78], аммиака [68], мочевины [79,80]. Использование сильных щелочей, таких как NaOH, KOH и CsOH, позволяет получать частицы с высокой концентрацией дефектов за счет высокой скорости синтеза, напротив использование слабых оснований: LiOH, мочевина и аммиак позволяет получать частиц с высокой степенью кристалличности. В работе [66] описывается влияние щелочи на химические процессы формирования оксида цинка, сравнивался синтез при использовании гидроксида натрия и водного аммиака. Авторы утверждают, что в случае использования аммиака реакция протекает в две стадии, на первой стадии при 100–150 °C образуется аморфный гидроксид цинка, на второй – оксид цинка, но уже при 200–250 °C. В случае использования гидроксида натрия процесс протекает в одну стадию при 100–150 °C. Однако, описаны наблюдения [70], в которых использование LiOH способствовал получению частиц с нерегулярной структурой, а NaOH и KOH – наностержней. Известны примеры получения частиц оксида цинка без использования щелочи, они осуществляются путем термической деструкции соли, растворенной в жидком среде, при температурах от 95 °C [81] до

290 °C [50], либо путем термической деструкции осадка гидроксида цинка в процессе последующего отжига от 300 до 1000 °C [73,82,83]. В отдельных случаях сама жидкая среда может выступать в качестве основания, например метанол [84], благодаря своей амфотерности [85] метанол может проявлять основные свойства при взаимодействии с веществами, обладающими кислотной природой, к каким относятся соли цинка.

Свойства жидкой среды, в которой происходит формирование частиц оксида цинка, влияют на ход химической реакции не только в виду своих кислотно-основных свойств, но и за счет отличия ее вязкости, поверхностной энергии, растворимости в ней промежуточных соединений и самого оксида цинка. В случае если гидроксид цинка имеет низкую растворимость в жидкой среде, то насыщение раствора, выпадение его в осадок и следовательно формирование частиц оксида цинка будет протекать быстрее, таким образом свойства растворителя влияют на кристаллическое совершенство формирующихся частиц. В работе [86] описывается, как увеличение длины углеводородного радикала алифатических спиртов в гомологическом ряду от этанола до гексанола-1 способствует ускорению реакции синтеза кристаллов оксида цинка. Аналогичные выводы авторы делают в работе [75], где утверждается, что использование этанола в качестве среды реакции позволяет получить наностержни с соотношением длины к диаметру 10:1, в метанол формируются стержни с соотношением 4:1. Однако в случае двухатомных спиртов ситуация обратная. Известны примеры синтеза частиц оксида цинка в двухкомпонентных средах: смесь этанол-этиленгликоль [60], метанол-вода [84], этиленгликоль-вода [61,79,80,87]. Концентрация воды в растворе изменяется от 0 до 50 %. В чистом метаноле оксид цинка формируется в виде частиц неправильной формы размером около 50 нм. При добавлении воды в метанол образуются ограниченные частицы в виде конусов, высота конуса снижается с увеличением концентрации воды. Соотношение воды и этиленгликоля в жидкой среде наряду с другими параметрами синтеза является одним из главных, определяющих характеристики формирующихся частиц. Так, например, в работе [74] представлен синтез частиц оксида цинка в этиленгликоле с добавлением воды в концентрации

1–4 % по объему. Раствор подвергается обработке микроволновому облучению. Увеличение концентрации воды в растворе приводит к возрастанию размеров частиц от 20 до 65 нм. При этом частицы, полученные в растворе, содержащем 4% воды, имели форму гексагональных призм. Использование более разбавленных водных растворов этиленгликоля (25–75%) с целью получения ограненных гексагональных стержней оксида цинка описано в работах [79,80]. Стержни наибольшего размера и отношения длины к диаметру формировались в растворах с содержанием 50% этиленгликоля. В работе [79] сопоставляется влияние свойств водных растворов двухатомных спиртов в объемном соотношении 1 к 1 в гомологическом ряду: этиленгликоль, диэтиленгликоль и тетраэтиленгликоль. В этом случае отношение длины стержня к его диаметру наоборот уменьшается. Авторы связывают результаты исследований с уменьшением скорости роста в особом направлении кристалла оксида цинка.

Регулирование скорости реакции синтеза частиц также может осуществляться путем изменения молярного соотношения реагирующих веществ (прекурсора цинка и щелочи). Двухвалентный цинк реагирует с гидроксидами щелочных металлов в молярном соотношении 1 к 2. Увеличение отношения щелочи к прекурору смещает химическое равновесие в сторону конечного продукта и ускоряет реакцию, а значит и позволяет получать частицы с большей концентрацией дефектов. В работе [88] приводятся результаты исследований влияния концентрации щелочи на размеры формирующихся наностержней оксида цинка. Увеличение мольного отношения гидроксида натрия к ацетату цинка с 5 до 20 приводит к возрастанию отношения длины к диаметру стержней с 1 до 5, диаметр стержней во всех случаях равен 20 нм.

Отжиг полученных частиц оксида цинка позволяет осуществить структурные трансформации, приведя строение кристаллов в более равновесное состояние. Кислородная вакансия становится мобильной при температуре 636 °С, [40], таким образом она будет перемещаться путем диффузии в направлении к поверхности или к дислокации, образуя дефектные комплексы.

Получение дисперсных частиц оксида цинка с высокой плотностью

дислокаций и большим значением концентрации кислородных вакансий может быть основано на принципах коллоидной химии. При этом реакция синтеза должна осуществляться в сильно неравновесных условиях, которые могут быть созданы путем варьирования нескольких параметров синтеза, таких как использование хлорида цинка в качестве прекурсора, гидроксида калия в качестве щелочи, водного раствора этиленгликоля в качестве среды реакции синтеза, а также значительного молярного избытка щелочи над ионами цинка (15 к 1). Комбинация этих параметров может позволить максимально увеличить скорость формирования кристаллов оксида цинка, а значит получить высоко дефектные нано- и микрочастицы. Последующий отжиг при температуре около 650 °С должен способствовать образованию дефектных комплексов из кислородных вакансий и дислокаций.

1.5. Роль локализованных плазмон-поляритонов в фотокатализе

Скорость фотокаталитической реакции может быть увеличена при условии соприкосновения фотокатализатора с наночастицами благородного металла, проявляющего эффект плазмонного резонанса [89,90]. Локализованный плазмонный резонанс может быть описан как фотоиндуцированное коллективное колебание валентных электронов [91]. Интенсификация фотокатализа наблюдается в результате передачи импульса от локализованного плазмон-поляритона к электронам проводимости полупроводника. Эффект ускорения фотокаталитической реакции проявляется наиболее сильно в случае, если длина волны локализованного плазмон-поляритона соответствует величине ширины запрещенной зоны полупроводника [91]. Наночастицы серебра в зависимости от размера проявляют эффект плазмонного резонанса под действием облучения с длиной волны фотона равной от 390 нм [92] до 420 нм [93], что соответствует энергии фотона от 3,20 эВ до 2,95 эВ. По этой причине они эффективно используются для ускорения фотокаталитических процессов, осуществляемых в присутствии оксида цинка [94,95].

Наночастицы серебра могут быть получены путем химического взаимодействия ионов серебра с соединениями, проявляющими восстановительные свойства, в жидком растворе. Параметры синтеза наночастиц серебра, позволяющие регулировать размеры и морфологию, аналогичны описанным для получения дисперсных частиц оксида цинка. К таким параметрам относятся концентрации реагирующих веществ, наличие поверхностно-активных веществ, а также условия протекания реакции синтеза, такие как температура, интенсивность перемешивания раствора и другие.

Заключение к Главе 1

Оксид цинка, стабильный при нормальных условиях только в виде вюрцитоподобной аллотропной модификации, находит широкое применение в фотокаталитической очистке воды и воздуха наряду с технологиями, основанными на фото- и пьезоэлектрическом эффекте. Структура вюрцита относится ко второй кристаллографической категории, по этой причине проявляет анизотропию свойств, частности электропроводности, в одном выделенном направлении. Кроме того, наличие дефектов, в частности краевых и смешанных дислокаций также сказывается на электропроводности оксида цинка. Роль дефектов в оптоэлектронных свойствах оксида цинка подробно изучена. Однако глубина залегания электронных уровней, образованных наличием кислородных вакансий в оксиде цинка является предметом научной дискуссии. Исследователи оценивают глубину такого уровня как, расположенного ниже края зоны проводимости на величину от 0,2 эВ до 1 эВ. В основном эти оценки носят теоретический характер и получены на основании моделирования. В данной работе будет представлен простой экспериментальный метод, позволяющий определить глубину залегания этого уровня. Метод реализуется путем наблюдения за протеканием фотокаталитической реакции под действием облучения фотонами разной энергии. Выявление значения длины волны облучения, инициирующего фотокаталитическую реакцию позволяет понять, фотоны какой энергии поглощает кристалл оксида цинка, даже если они не могут быть обнаружены методом диффузного отражения.

Представленная методика определения энергии примесного уровня может быть использована для изучения свойств дисперсных частиц других полупроводников.

ГЛАВА 2. Методы исследования свойств нано- и микрочастиц, использованные в работе

2.1. Инфракрасная спектromетрия

Наличие примесей гидроксида цинка в частицах оксида цинка было выявлено при помощи *метода инфракрасной спектromетрии*, основанного на регистрации спектров поглощения электромагнитного излучения инфракрасного диапазона. Результаты спектromетрических исследований были сопоставлены полосами поглощения, соответствующими гидроксида цинка. Реализация метода была осуществлена при помощи спектromетра **IR-Tracer-100 Fourier Transform** (Shimadzu, Япония). Спектральный диапазон прибора был ограничен пределами от 12500 см^{-1} до 240 см^{-1} , точность определения длины волны составляла $0,01\text{ см}^{-1}$, интенсивность полезного сигнала к шуму соотносилось в пропорциях 60000 к 1. Для осуществления измерения каждый образец частиц оксида цинка подвергался совместному помолу с кристаллами бромида калия в массовом соотношении 1 к 10 и последующему прессованию измельченного порошка для получения однородной таблетки. Приготовление таблетки осуществлялось при помощи гидравлического пресса. Для каждого образца было получено по десять спектров, которые усреднялись при помощи программного обеспечения LabSolutions IR с целью получения конечного спектра.

2.2. Метод диффузного отражения

Ширина запрещенной зоны исследуемых образцов нано- и микрочастиц оксида цинка была определена при помощи *метода диффузного отражения*, основанного на выявлении длины волны излучения, при облучении которым наблюдается сильное поглощение исследуемым материалом. Определенная таким образом длина волны соответствует краю поглощения и соответствует межзонному переходу электронов. Измерения были осуществлены при помощи спектрофотометра **Shimadzu UV-2600** (Shimadzu, Япония), оснащенного интегрирующей сферой **ISR-2600Plus**. Спектральный диапазон прибора 185–1400

нм, спектральное разрешение 0,01 нм. Коэффициент оптического отражения исследуемых образцов сравнивался с поверхностью сульфата бария, имитирующего абсолютно белое тело, в интегрирующей сфере. Спектры отражения обрабатывались при помощи программы UVProde Shimadzu и Band Gap Calculation Excel Marco для построения графиков Тауца по формуле (1). В результате строились графики в осях $(h\nu\alpha)^{(1/n)} - h\nu$. Относительно построенного графика проводилась касательная, ширина запрещенной зоны вычислялась как численно равная значению, при котором касательная пересекает ось абсцисс.

$$(h\nu\alpha)^{(1/n)} = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

Где, E_g – ширина запрещенной зоны, эВ; h – постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; ν – частота колебаний, Гц; α – коэффициент поглощения; n – величина, определяемая структурой запрещенной зоны полупроводника; A – коэффициент пропорциональности.

2.3. Спектрофотометрия

В работе *метод спектрофотометрии* был использован для определения длины волны поглощения электромагнитного излучения видимой и ультрафиолетовой областей спектра водными суспензиями наночастиц серебра и водными растворами красителя, предназначенного для тестовых испытаний фотокатализаторов. Пик поглощения наночастиц серебра, диспергированных в воде, соответствовал длине волны колебаний поверхностного плазмон-поляритона. Концентрация красителя c была вычислена при помощи закона Лабмерта-Бурегга-Бера, математическое описание которого представлено в формуле (2).

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot c, \quad (2)$$

Где, D – Оптическая плотность раствора (безразмерная величина); ε – Коэффициент оптического поглощения вещества, л/моль·см; l – Длина оптического пути луча в исследуемом образце, см.

Относительная концентрация метиленового синего была измерена путем регистрации пика оптического поглощения с длиной волны 660 нм. Исследования

были реализованы при помощи спектрофотометра **ПЭ-5400 УФ** (Промэколаб, Россия). Спектральный диапазон прибора находился в пределах от 190 до 1000 нм, спектральное разрешение составило 1 нм.

2.4. Электронная микроскопия

Исследование размеров и морфологии полученных нано- и микрообъектов осуществлялось с применением методов *сканирующей* и *просвечивающей электронной микроскопии*. Для реализации исследований были использованы сканирующий электронные микроскопы **CarlZeiss Sigma** (Zeiss, Германия). Просвечивающая электронная микроскопия была реализована при помощи **ЖЕМ-2100F** (Jeol, Япония), разрешение микроскопа 0,19 нм.

2.5. Рентгеноструктурный анализ

Фазовый состав и дефектное строение полученных материалов был исследован при помощи *метода рентгеноструктурного анализа*, основанного на регистрации спектров дифрагированного рентгеновского излучения. Интерпретация полученных данных осуществлялась в рамках кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей, которая была выбрана ввиду выполнения условия, описанного Кривоглазом М.А. в работе [96] и представленного в уравнении (3).

$$\lambda \ll L \ll L_e, \quad (3)$$

Где, λ – Длина волны рентгеновского излучения, нм; L – Размер области когерентного рассеяния, нм; L_e – Длина экстинкции, нм; Оценка величины длины экстинкции осуществлялась по формуле (4).

$$L_e = \frac{\vartheta \cdot \sin \theta}{\lambda \cdot a^0 \cdot f}, \quad (4)$$

Где, ϑ – Объем элементарной ячейки, \AA^3 ; θ – Угол отражения рентгеновского излучения от исследуемого материала; λ – Длина волны рентгеновского излучения, нм; $a^0 = e^2 / m_e \cdot c^2 = 2,8 \cdot 10^{-13}$, см; m_e – масса свободного электрона, кг; e – элементарный заряд, Кл; c – скорость света в вакууме, м/с; f – структурная

амплитуда идеального кристалла. В соответствие с формулой (4) средний размер областей когерентного кристалла, структура которого может быть изучена при помощи кинематической теории в случае дифракции рентгеновских лучей, не должен превышать 1 мкм.

Идентификация фаз, составляющих частицы, осуществлялось путем сопоставления полученных спектров рентгеновских отражений с базой данных Powder Diffraction File (версия PDF-2 2022), предоставленной организацией International Centre of Diffraction Data.

Дефектное строение частиц оксида цинка было изучено при помощи анализа формы профиля рентгеновского рефлекса с учетом вклада инструментальной погрешности в физическую ширину линии. Средний размер областей когерентного рассеяния и плотность дислокаций были оценены путем анализа уширения пиков рентгеновского отражения в соответствие с моделью “Strain Size Plot”, описанной в работе [97]. Для определения размеров областей когерентного рассеяния строились линейные зависимости в осях $(d \cdot \beta \cdot \cos\theta)^2$ и $d^2 \cdot \beta \cdot \cos\theta$, где d – межплоскостное расстояние, β – полуширина рефлекса, θ – значение брэгговского угла. Расчет размера области когерентного рассеяния (ОКР) осуществлялся из значения величины наклона линейной зависимости, плотность дислокаций была принята обратно пропорциональной по отношению к квадрату ОКР, пересечение линейной зависимости с осью y позволило рассчитать величину внутренних микродеформаций.

Рентгеноструктурный анализ был осуществлен при помощи дифрактометра **XRD 7000** (Shimadzu, Япония), оснащенном медным источником излучения с длиной волны 1,5406 Å. Диапазон углов сканирования дифрактометра от 10 до 150° с шагом сканирования 0,02°.

2.6. Лазерная дифракция

Распределение по размерам частиц, диспергированных в воде, исследовалось при помощи *метода лазерной дифракции*. Частицы в виде суспензии рассеивают свет на постоянный телесный угол, величина угла зависит от диаметра частиц. Измерение было осуществлено при помощи лазерного анализатора **Sald 2300** (Shimadzu, Япония).

2.7. Рентгенофлуоресцентный анализ

Элементный состав полученных нано- и микрочастиц оксида цинка был изучен при помощи *метода рентгенофлуоресцентного анализа*. Метод основан на регистрации излучения с длиной волны, характерной для атомов определенного химического элемента. Метод был реализован при помощи спектрометра **EDX8000** (Shimadzu, Япония).

2.8. Спектрофлуориметрия

Концентрация фенола в фотокаталитических испытаниях определялась при помощи *метода спектрофлуориметрии*, основанного на регистрации характерного флуоресцентного отклика, соответствующего молекуле фенола ввиду наличия трех сопряженных двойных химических связей между атомами углерода. Для реализации метода была построена градуировочная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации фенола при помощи программного обеспечения LabSolutions RF. График зависимости представлен на Рис. 3. Истинное значение концентрации фенола принималось средним из четырех параллельных измерений. Метод был реализован при помощи прибора **RF-6000** (Shimadzu, Япония). Спектральный диапазон измерения прибора находится в пределах от 200 до 900 нм, точность измерения 0,2 нм, соотношение полезного сигнала к шуму составляет 1000 к 1.

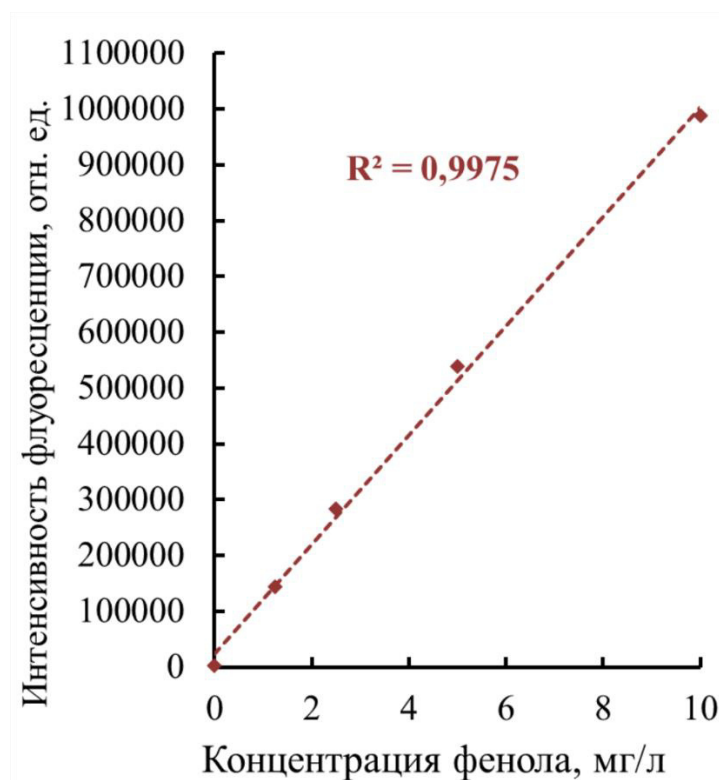


Рис. 3 – Градуировочная зависимость интенсивности флуоресценции водных растворов фенола от концентрации фенола

2.9. Метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ)

Величина удельной поверхности нано- и микрочастиц оксида цинка была определена при помощи *метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ)*, основанного на изучении процессов физической адсорбции молекул азота на поверхности исследуемого материала. Метод был реализован при помощи прибора **Surfer** (Thermo Scientific, США).

2.10. Дифференциально-сканирующая калориметрия

Наличие остаточного гидроксида цинка в полученных нано- и микрочастицах оксида цинка было установлено при помощи *метода дифференциально-сканирующей калориметрии*, основанном на измерении изменения энтальпии исследуемого материала при нагревании. Изменение энтальпии позволяет выявить эндотермические и экзотермические процессы при определенных температурах. Величина теплового потока показывает количество примесного гидроксида цинка. Метод был реализован при помощи прибора **X-DSC 7000** (Hitachi, Япония).

Заключение к Главе 2

Описанные выше физико-химические методы экспериментального исследования размеров, внутренней структуры, морфологии, свойств, а также фотокаталитической активности нано- и микрочастиц различных материалов являются современными, общепринятыми и информативными. Используемые в работе *спектральные методы анализа* основаны на эффектах поглощения, отражения и флуоресценции электромагнитного излучения разного диапазона волн исследованными материалами. Величина удельной поверхности нано- и микрочастиц была установлена при помощи метода *Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ)*, основанного на принципе измерения величины физической адсорбции азота. *Метод дифференциально-сканирующей калориметрии*, использованный для изучения фазового состава нано- и микрочастиц оксида цинка, основан на принципе регистрации теплового эффекта структурных преобразований в материалах в процессе нагрева. Эти принципы подробно исследованы, общеизвестны и лежат в основе устройства современных измерительных приборов. Аналитическое оборудование, использованное в работе, поверенно, имеет высокую точность, по этой причине позволяет получать достоверные данные.

ГЛАВА 3. Получение и исследование нанобъектов оксида цинка

3.1. Синтез нано- и микрочастиц оксида цинка

В представленной работе нано- и микрочастицы оксида цинка были синтезированы при помощи оригинального способа, описанного в работах *A1, K1, K2*, на который был получен патент *П1*. Способ основан на принципах коллоидной химии и заключается в формировании кристаллов оксида цинка в процессе термодеструкции гидроксида цинка, который в свою очередь образуется в результате протекания необратимого химического взаимодействия между прекурсором цинка и щелочью в водном растворе этиленгликоля. Представленный способ отличается от известных аналогов тем, что его реализация осуществляется в неравновесных условиях, скорость реакции синтеза увеличена за счет нескольких факторов: использование хлорида цинка в качестве прекурсора, использование гидроксида калия в качестве щелочи, большой молярный избыток щелочи по отношению к прекурсор, оптимальный состав растворителя, в котором протекает синтез, а также оптимальная температура отжига полученных частиц оксида цинка.

3.1.1. Материалы и оборудование, использованные в синтезе нано- и микрочастиц оксида цинка.

Раствор, в котором протекала реакция синтеза частиц оксида цинка, содержал в своем составе воду, подготовленную путем. Подготовка воды осуществлялась при помощи дистиллятора ДЭ-10 (Завод ЭМО, Россия). Вторым компонентом среды реакции синтеза частиц выступал этиленгликоль (*CAS № 107-21-1*), квалификация чистоты ЧДА. Гидроксид калия (*CAS № 1310-58-3*) квалификацией ХЧ был использован в качестве щелочи. В качестве прекурсора цинка были предложены две соли: ацетат цинка (*CAS № 557-34-6*) и хлорид цинка (*CAS № 7646-85-7*), обе имели квалификацию чистоты ХЧ.

Объем используемых в синтезе жидкостей измерялся при помощи мерных цилиндра объемом 100 мл и дозатора пипеточного (Thermo Fisher Scientific, США) с максимальным объемом пробы от 1 до 10 мл. Перемешивание раствора

осуществлялось при помощи механических мешалок **ES-8300** (Экрос, Россия) и **RW 20 Digital** (ИКА, Германия). Масса сырьевых компонентов синтеза измерялась при помощи электронных весов **HR-100A** (AND, Япония), максимальное и минимальное значение измеряемой массы которых равно 102 гр и 0,2 мг, соответственно, погрешность измерения 0,1 мг. Нагрев реакционной смеси осуществлялся при помощи электрической плитки **EN-901** (Energy, Россия). Температура синтеза измерялась при помощи погружной термопары, диапазон измерения которой составил от -50 до 300 °С, точность измерения 0,1 °С.

3.1.2. Методика получения нано- и микрочастиц оксида цинка

Получение частиц оксида цинка осуществлялось в водном растворе этиленгликоля, объемная концентрация которого варьировалась от 0 до 45%. В один литр приготовленного раствора добавлялся гидроксид калия в количестве от 28,0 до 41,1 гр, в результате чего температура раствора возрастала. При этом молярное отношение щелочи к ионам цинка составило 10 и 15, соответственно. Полученная смесь перемешивалась до полного растворения щелочи и остывания до значения от 40 до 70 °С. Далее температура поддерживалась при помощи электронагревательной плитки до окончания процесса синтеза. В реакционную смесь добавлялось 25 мл водного 2М раствора прекурсора цинка, приготовленного с использованием дистиллированной воды. Далее реакционная смесь перемешивалась при постоянной температуре в течение 90 минут при разной скорости от 600 до 1500 об/мин. По окончании 90 минут смесь отстаивалась, осадок частиц оксида цинка диспергировался в дистиллированной воде при помощи **УЗВ-2,8** (Сапфир, Россия). Суспензия частиц оксида цинка осаждалась при помощи центрифуги **Frontier FC5706 230V** (Ohaus, США), раствор удалялся, и процедура повторялась три раза для полного устранения побочных продуктов синтеза. Полученный порошок частиц оксида цинка прокаливался в сушильном шкафу **ES-4620** (Экрос, Россия) при 105 °С в течение 5 часов для полного удаления остаточной влаги. Далее порошок каждого образца был поделен на несколько частей для проведения отжига при температурах от 200 до 1000 °С в течение трех часов, по

окончании отжига образцы остывали вместе с печью. Отжиг осуществлялся в муфельной печи **FP-12** (Daihan, Республика Корея).

3.1.3. Влияние качественного состава прекурсора на морфологию нано- и микрочастиц

Роль прекурсора цинка в формировании частиц исследовалась при условии постоянства остальных параметров синтеза. Синтезы осуществлялись в 25 % водных растворах этиленгликоля при температуре 70 °С и скорости перемешивания 600 об/мин. Молярное отношение щелочи к прекуратору цинка составило 15 к 1. Использование ацетата и хлорида цинка позволило получить нано- и микрочастицы в форме стержней и пластинок соответственно. Образцы были отожжены при температуре 650 °С. Результаты микроскопических исследований полученных частиц представлены на Рис. 4. Из рисунка (Рис. 4а и Рис. 4в) видно, что отжиг стержней не привел к изменению морфологии и размеров частиц, однако пластинки (Рис. 4б) изменили свою форму.

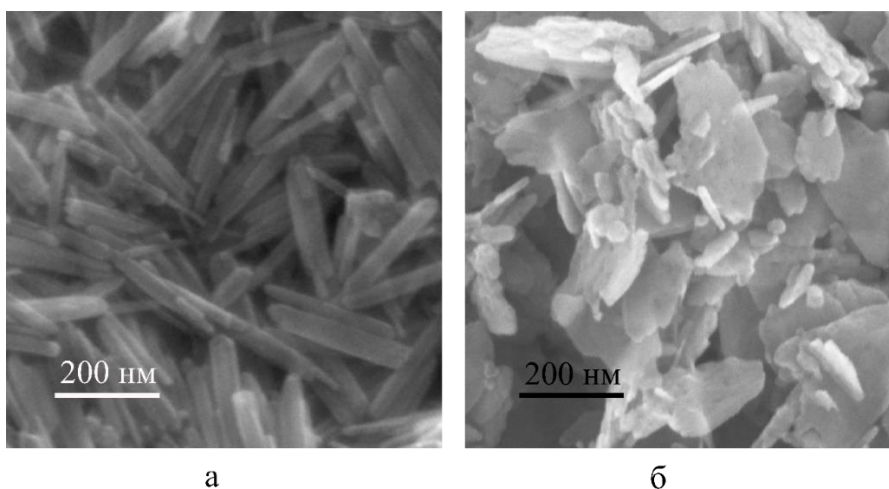


Рис. 4 – Дисперсные частицы, полученные в 25% водном растворе этиленгликоля при температуре синтеза 70 °С и скорости перемешивания 600 об/мин. (а) при условии использования ацетата цинка в качестве прекурсора, (б) при условии использования хлорида цинка в качестве прекурсора

3.1.4. Влияние интенсивности перемешивания реакционной смеси на морфологию нано- и микрочастиц

Интенсивность перемешивания реакционной смеси оказала существенное влияние на морфологию частиц. Сравнительные синтезы были осуществлены из ацетата цинка, использованного в качестве прекурсора, в 25 % водном растворе этиленгликоля, при температуре 70 °С. Молярное отношение гидроксида калия к ионам цинка составило 15:1 в обоих случаях. Скорость перемешивания менялась от 600 до 1500 об/мин, синтезы осуществлялись при помощи **RW 20 Digital** (ИКА, Германия) и **ES-8300** (Экрос, Россия) соответственно. Результаты электронных микроскопических исследований морфологии полученных частиц представлены на Рис. 5. Из рисунков видно, что в случае перемешивания реакционной смеси при 1500 об/мин образуются частицы, форма которых близка к сферической, диаметр сфер составляет около 20 нм.

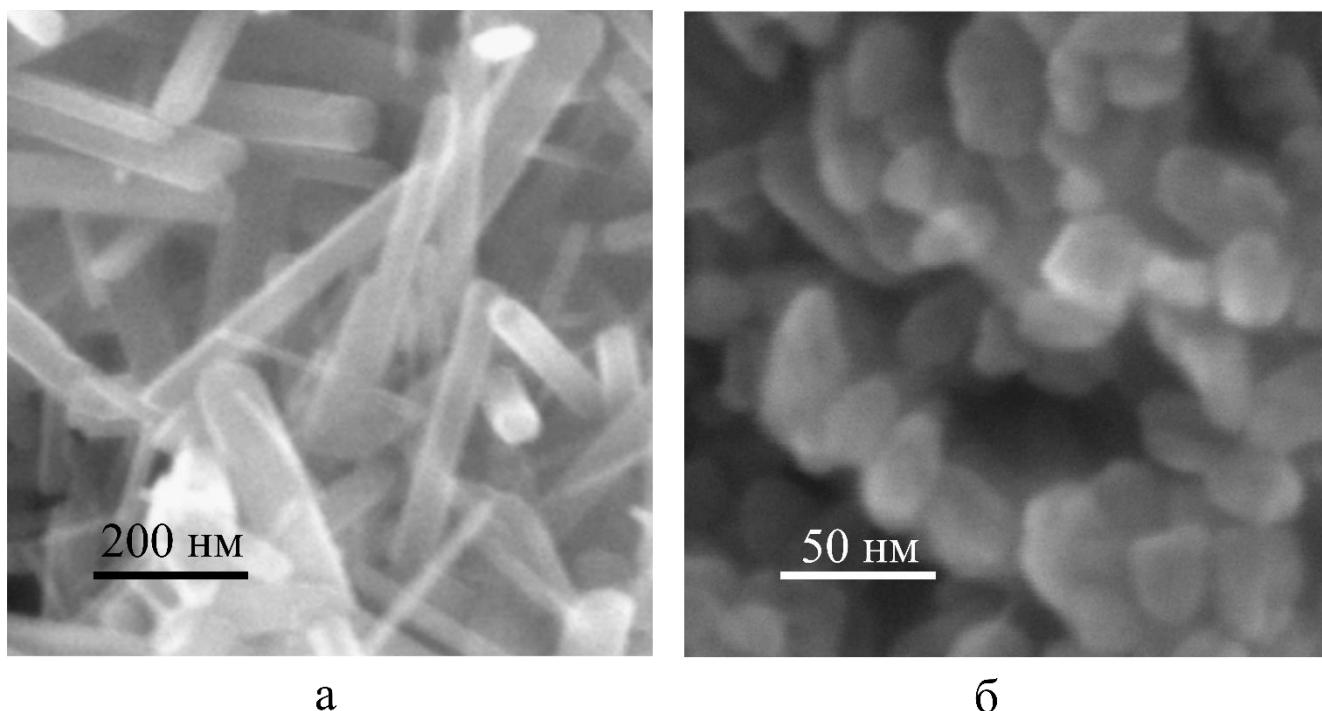


Рис. 5 – Дисперсные частицы, полученные из хлорида цинка в 25 % водном растворе этиленгликоля при температуре синтеза 70 °С, при скоростях перемешивания (а) 600 об/мин, (б) 1500 об/мин

3.1.5. Влияние концентрации этиленгликоля в реакционной смеси на морфологию нано- и микрочастиц

Исследование влияния концентрации этиленгликоля в составе реакционной смеси на морфологию частиц исследовалось при условии использования хлорида цинка в качестве прекурсора, температуре реакции синтеза 70 °С, скорости перемешивания 600 об/мин. Концентрация этиленгликоля изменялась от 0 до 45%. В случае использования дистиллированной воды в качестве среды для реакции образующийся белый осадок в течение нескольких минут постоянного перемешивания растворялся, в результате чего раствор становился прозрачным. Наблюдаемый эффект может говорить об образовании водорастворимого комплексного соединения цинка. Наличие этиленгликоля в данных условиях синтеза предположительно является одним из наиболее важных параметров, обеспечивающих образование твердых осадков гидроксида и оксида цинка. На Рис. 6 представлены результаты микроскопических исследований частиц, полученных в водных растворах этиленгликоля в концентрациях от 30 до 40 %. Из рисунков видно, что при увеличении концентрации этиленгликоля формируются частицы звёздчатой формы, последующее возрастание концентрации этиленгликоля до 40 % способствует появлению у частиц более выраженной огранки. Из полученных данных можно сделать предположение о том, что увеличение концентрации этиленгликоля позволяет получать частицы с меньшим количеством дефектов. Отжиг частиц привел к оплыванию граней частиц, как это показано на Рис. 6в и Рис. 6г.

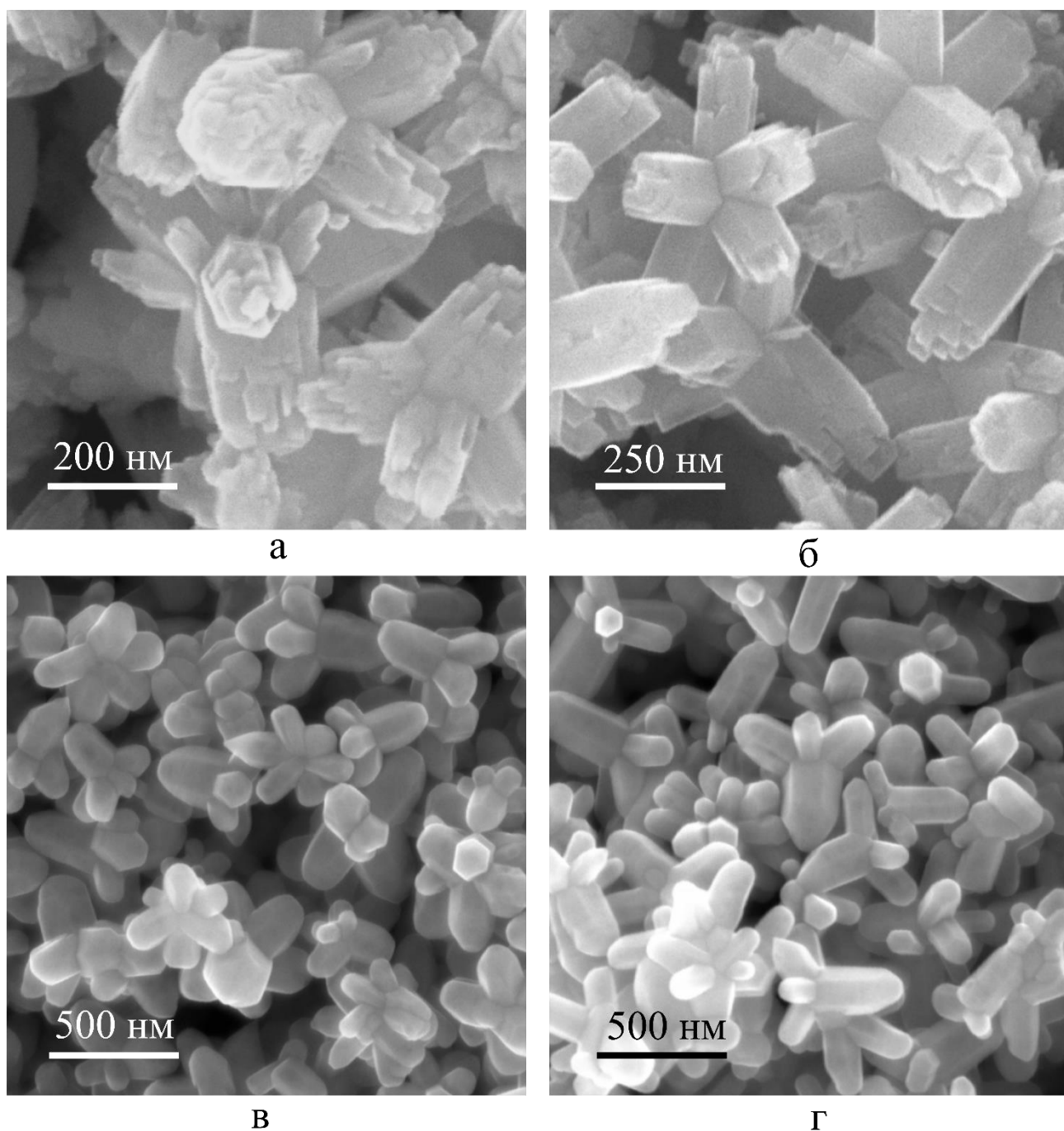


Рис. 6 – Дисперсные частицы оксида цинка, полученные из хлорида цинка при температуре синтеза 70 °С при скорости перемешивания 600 об/мин (а) в 30% водном растворе этиленгликоля, (б) в 40 % водном растворе этиленгликоля, (в) 30% водном растворе этиленгликоля с последующим отжигом при 650 °С, (г) 40% водном растворе этиленгликоля с последующим отжигом при 650 °С

3.1.6. Влияние молярного отношения щелочи к ионам цинка на характеристики нано- и микропластинок

Частицы, обладавшие морфологией пластинок, были получены при условии молярного отношения щелочи к ионам цинка равного 10 и 15. В обоих случаях синтез осуществлялся при температуре 70 °С в 25 % водном растворе этиленгликоля при скорости перемешивания 600 об/мин. В качестве прекурсора был использован хлорид цинка. Результаты микроскопии полученных образцов показаны на Рис. 7. Пластинки, полученные при этих условиях, имели одинаковую морфологию, диаметр пластинок составил около 20 нм, длина и ширина находилась в пределах от 100 до 300 нм.

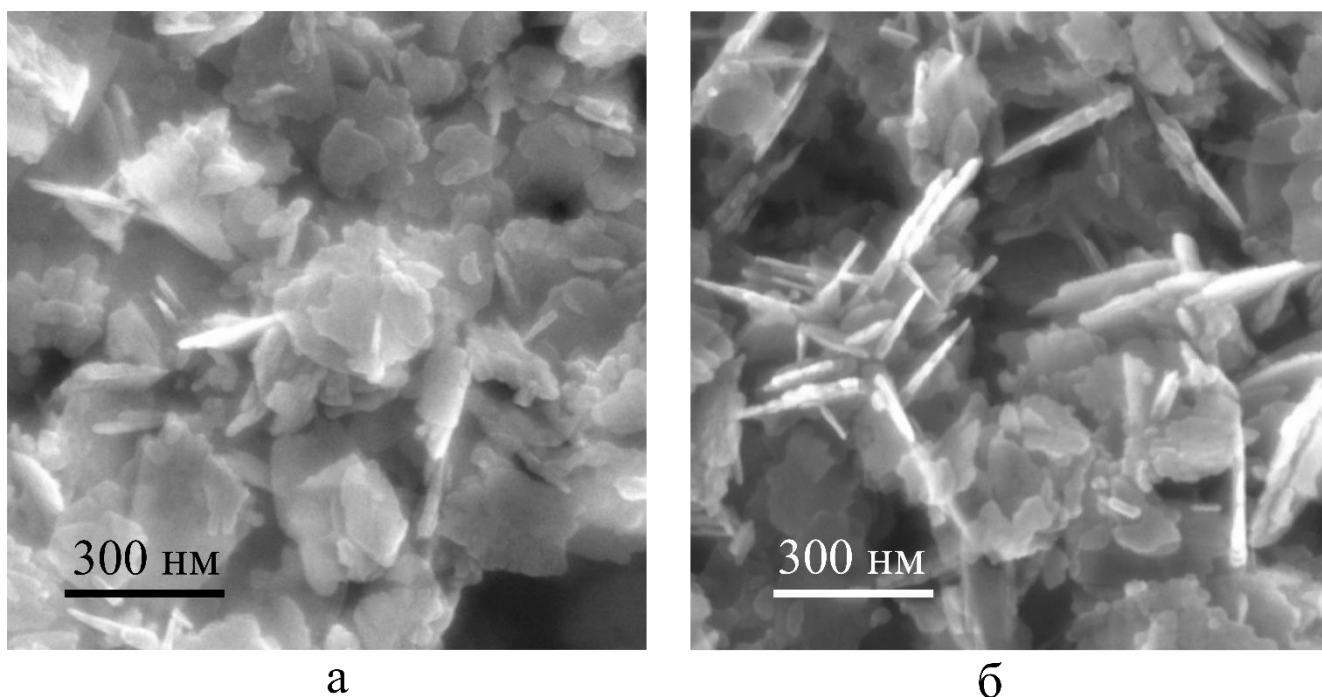


Рис. 7 – Дисперсные частицы, полученные из хлорида цинка в 25 % водном растворе этиленгликоля при 70 °С при скорости перемешивания 600 об/мин. (а) Молярное отношение щелочи к ионам цинка составило 10 к 1, (б) Молярное отношение щелочи к ионам цинка составило 15 к 1

3.1.7. Стадии формирования частиц оксида цинка в процессе синтеза

Температура синтеза отразилась на скорости формирования пластинок, как это показано на Рис. 8. Сравнительные исследования проводились в 25 % водном растворе этиленгликоля при использовании хлорида цинка в качестве прекурсора при скорости перемешивания раствора 600 об/мин, молярном отношении щелочи к ионам цинка 15 к 1. При этом температура синтеза была 70 °С. Образцы отбирались каждые 10 минут синтеза для микроскопических исследований. Из представленных данных видно, что пластинки, полученные при 70 °С, обнаружены через 20 минут после начала синтеза, далее морфология не менялась.

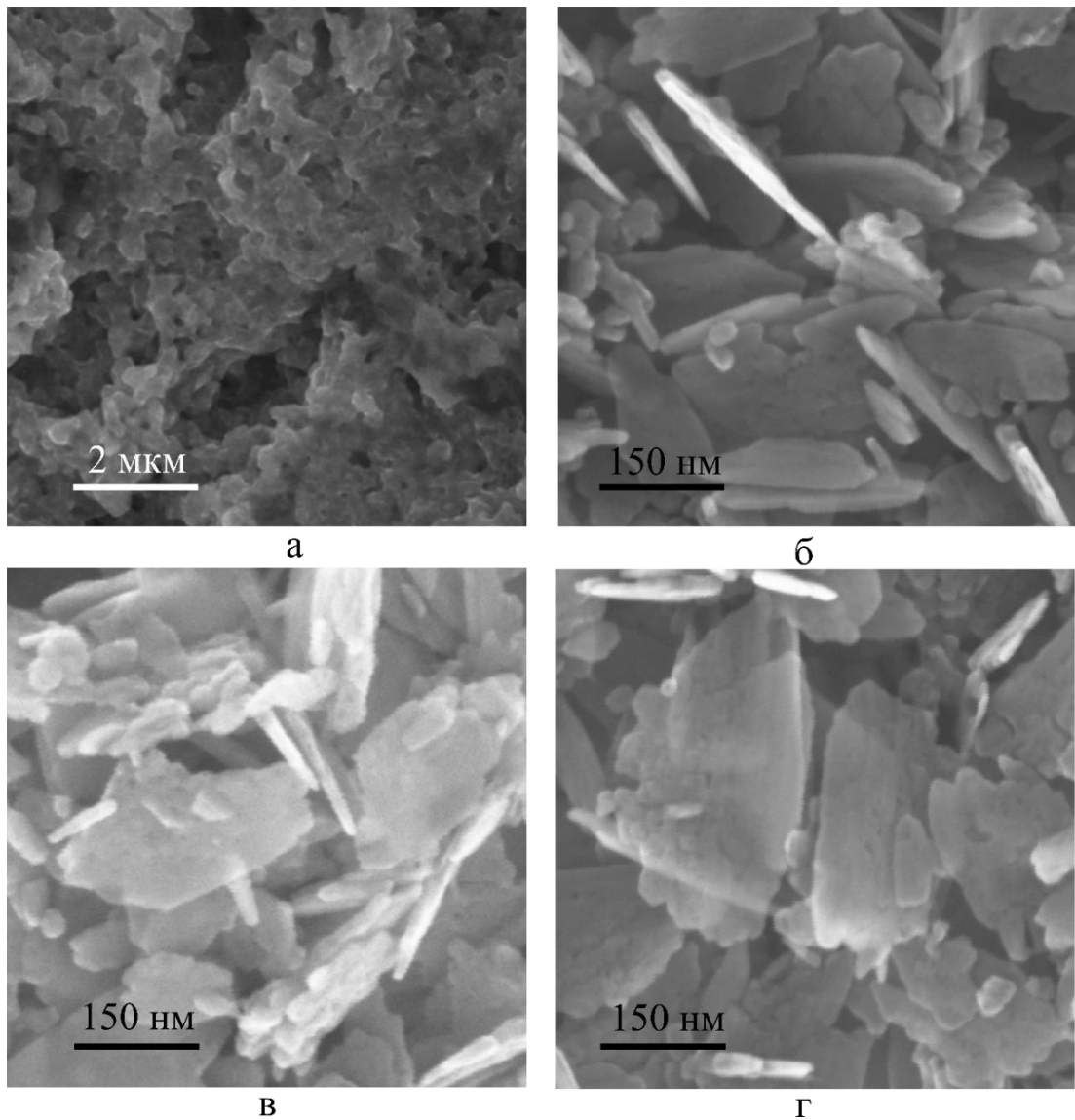


Рис. 8 – Стадии формирования пластинок оксида цинка. (а) 10 мин, (б) 20 мин, (в) 40 мин, (г) 60 мин

3.1.8. Синтез микрочастиц оксида галлия

Описанный выше подход синтеза был также апробирован на примере получения дисперсных частиц оксида галлия (β -Ga₂O₃). Результаты исследования опубликованы в работах *A2*, *K3-K6*. В ходе взаимодействия нитрата галлия и аммиака в водном растворе при комнатной температуре были получены образцы белого осадка. Характеристики полученных образцов регулировались путем измерения молярного отношения аммиака к прекурсор галлия от 0 до 15. После синтеза все полученные осадки подвергались отжигу при 900 °С на воздухе для полного устранения оставшихся примесей гидроксидов галлия. Образец, полученный в результате отжига осадка водного раствора нитрата галлия без добавления аммиака, представлял собой аморфный осадок. Отсутствие кристаллических частиц вероятно говорит о формировании лишь гидроксидных соединений галлия, аналогично тому, как это происходило в ходе взаимодействия прекурсора цинка и щелочи в водном растворе без добавления этиленгликоля. В остальных случаях в ходе синтеза формировались эллиптические микрочастицы оксида галлия (β -Ga₂O₃). Размер частиц немонотонно зависел от молярного отношения щелочи к прекурсор галлия, при этом частицы наибольшего размера были получены при условии молярного отношения щелочи к нитрату галлия равного 9. Дальнейшее увеличение до 15 приводило к снижению размеров.

3.2. Структура и свойства полученных частиц оксида цинка

Все полученные образцы представляли собой порошки белого цвета, диспергирование которых в воде при помощи ультразвука позволяло получить устойчивые суспензии. Фазовый анализ показал, что все образцы представляют собой порошки кристаллов оксида цинка со структурой вюрцита, в которых есть примесь гидроксида цинка. Влияние условий синтеза на морфологию полученных частиц суммирует Таблица 1, из которой видно, что представленные образцы могут быть объединены в четыре группы по морфологическому признаку: сферические

частицы, стержнеобразные частицы, пластинки и частицы со звездчатой морфологией.

Таблица 1 – Влияние условий формирования частиц ZnO на их морфологию

Температура синтеза, °С	Концентрация этиленгликоля в водном растворе, % масс	Прекурсор цинка	Скорость перемешивания, об/мин	Морфология частиц оксида цинка
70	25	Ацетат	1500	Сферическая
70	25	Ацетат	600	Стержнеобразная
40–70	25	Хлорид	600	Пластинчатая
70	30–45	Хлорид	600	Звездчатая

3.2.1. Сферические частицы оксида цинка

Частицы оксида цинка с морфологией, близкой к сферической, обладали узким распределением по размерам от 20 до 30 нм (Рис. 9а), гистаграмма распределения частиц по размерам (Рис. 9б) демонстрирует незначительное содержание фракции с размерами до 100 нм. Данные, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии, показали наличие агломератов частиц с аналогичными размерами до 100 нм. Величина площади удельной поверхности сферических частиц составила 32,5 м²/г. Ширина запрещенной зоны 3,34 эВ, Рис. 9в. Порошок поглощал электромагнитного излучения в инфракрасной области спектра от 400 до 600 см⁻¹ возрастало в диапазоне.

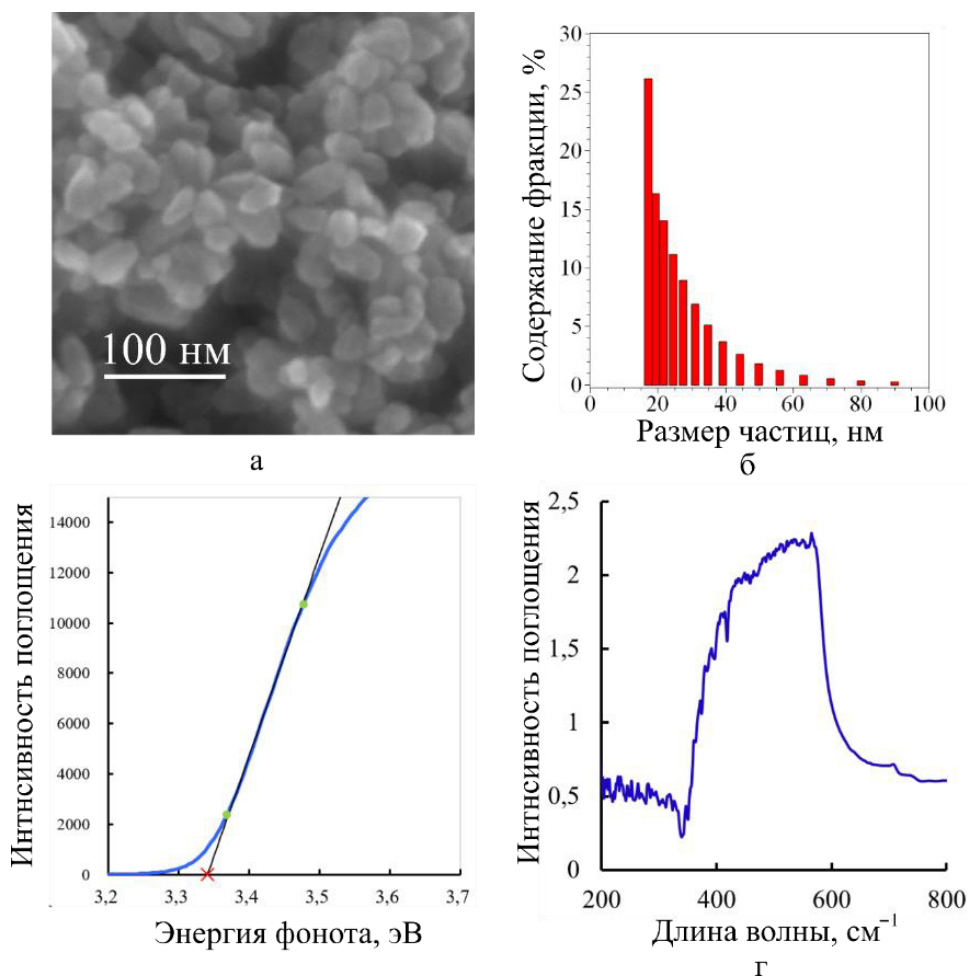


Рис. 9 – Характеристики полученных сферических наночастиц оксида цинка. (а) изображения, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа, (б) гистограмма распределения частиц по размерам, (в) спектр поглощения электромагнитного излучения в ультрафиолетовой области спектра, (г) спектр поглощения электромагнитного излучения отожженных сферических частиц оксида цинка в инфракрасной области спектра

3.2.2. Частицы оксида цинка в форме стержней

Частицы в форме наностержней имели диаметр около 20 нм, длину до 200 нм. Характеристики полученных стержнеобразных частиц представлены на Рис. 10, величина удельной поверхности частиц составила 28,0 м²/г, ширина запрещенной зоны частиц составила 3,27 эВ, зафиксировано поглощение электромагнитного излучения в инфракрасной области спектра, волновое число излучение составило 400 и более см⁻¹ см. Рис. 10г.

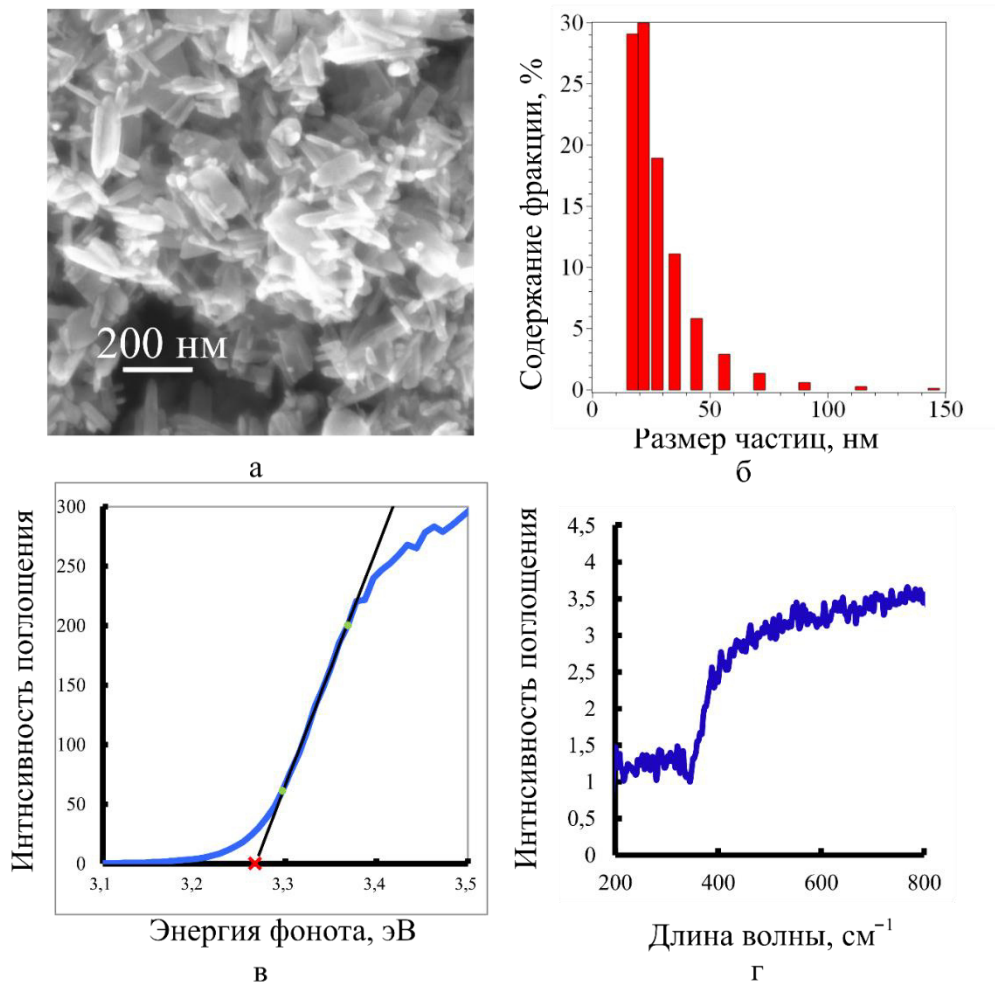


Рис. 10 – Характеристики полученных наночастиц оксида цинка в форме стержней. (а) изображения, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа, (б) гистограмма распределения частиц по размерам, (в) спектр поглощения электромагнитного излучения в ультрафиолетовой области спектра, (г) спектр поглощения электромагнитного излучения в инфракрасной области спектра

3.2.3. Частицы оксида цинка в виде пластинок

Дефектное строение нано- и микропластинок оксида цинка было исследовано при помощи метода рентгеноструктурного анализа. В Таблице 2 обобщены данные о структурных характеристиках нано- и микропластинок до и после отжига. Представленные данные показали, что отжиг способствовал изменению морфологии, привел незначительному увеличению среднего размера частиц с 120

до 140 нм, размер областей когерентного рассеяния увеличился с $18,4 \pm 1,4$ до $28,5 \pm 1,9$ нм, плотность дислокаций снизилась с $(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ до $(0,6 \pm 0,1) \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и существенно снизилась величина удельной поверхности частиц с $31,68 \pm 0,28$ до $9,06 \pm 0,38 \text{ м}^2/\text{г}$. Такое заметное снижение величины удельной поверхности являлось следствием химической деструкцией наночастиц гидроксида цинка, которые сохранились стабильными в ходе синтеза и присутствовали в образцах до того, как они были отожжены.

Таблица 2 – Структурные характеристики полученных нано- и микропластинок оксида цинка

№	Характеристики нано- микропластинок оксида цинка		До отжига	После отжига при 650 °С
1	Средний размер, нм		120	140
2	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$		$31,68 \pm 0,28$	$9,06 \pm 0,38$
3	Фазовый состав		Оксид цинка Р ₆₃ тс с примесями гидроксида цинка	Оксид цинка Р ₆₃ тс
4	Элементный состав		Zn, O	Zn, O
5	Параметр решетки, Å	a	3,251	3,251
		c	5,209	5,206
		c/a	1,603	1,601
6	Средний размер областей когерентного рассеяния, нм		$18,4 \pm 1,4$	$28,5 \pm 1,9$
7	Плотность дислокаций, $\text{м}^{-2} \cdot 10^{15}$		$1,5 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,1$

Рис. 11 представляет спектры поглощения в инфракрасной (ИК) и ультрафиолетовой (областях), а также график сканирующей дифференциальной калориметрии (ДСК) полученных нано- и микропластинок. Результаты ДСК (Рис. 11б) показали два эндотермических пика при температурах 118 °С и 232 °С, что соответствовало наличию двух аллотропных модификаций гидроксида цинка. На графике ИК (Рис. 11г) показано два пика 3380 см^{-1} и 3390 см^{-1} , соответствующих

веществам, содержащим гидроксильную группу. Отжиг при 200 °С способствовал исчезновению пика 3380 см⁻¹, что подтвердило предположение о природе пика. Обработка рентгеновских диффрактограмм осуществлялась при помощи построения графиков “Strain size plot” (Рис. 11а), размер областей когерентного рассеяния (ОКР) был определен по значению угла наклона полученных линейных зависимостей, плотность дислокаций была равна отношению единицы к квадрату размера ОКР, а точка пересечения линейных зависимостей с осью «у» позволило рассчитать величину микродеформаций. Полученные данные свидетельствуют об изменении размера областей когерентного рассеяния с 18,4±1,4 до 28,5±1,9 нм и плотности дислокаций с (1,5±0,3)·10¹⁵ м⁻² до (0,6±0,1)·10¹⁵ м⁻². Ширина запрещенной зоны оксида цинка в виде нанопластинок до и после отжига незначительно изменилась с 3,31 на 3,29 эВ (Рис. 11в).

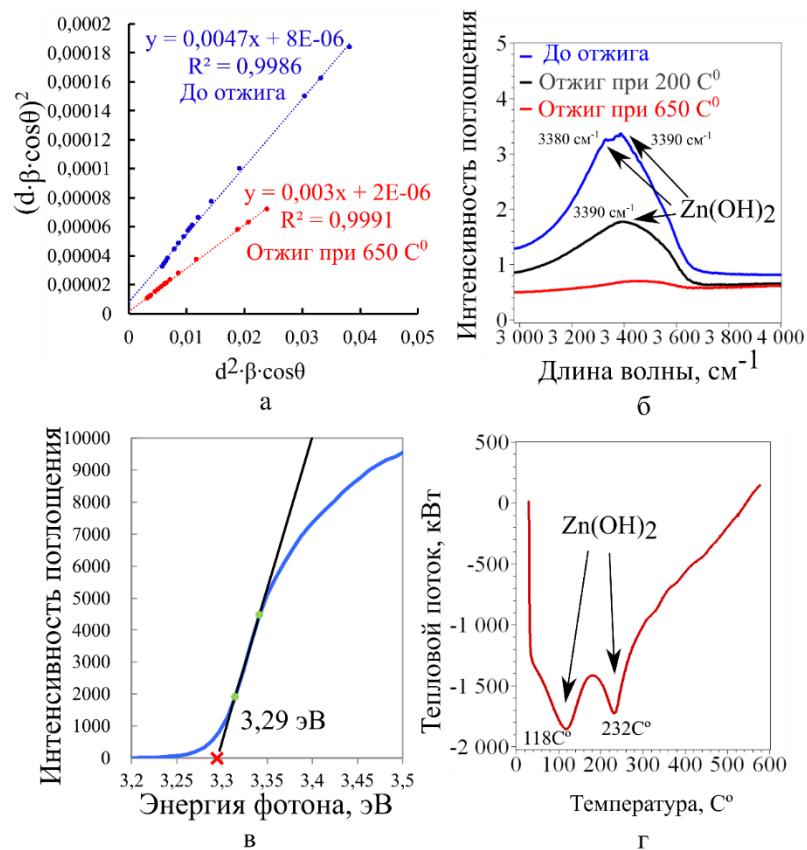


Рис. 11 – Характеристики полученных нанопластинок оксида цинка. (а) графики Strain Size Plot, (б) спектр инфракрасного поглощения в диапазоне от 3000 до 4000 см⁻¹, (в) спектр ультрафиолетового поглощения, (г) кривая дифференциально-сканирующей калориметрии

На Рис. 12 представлены рентгеновские дифрактограммы, гистограммы распределения пластинок по размерам и изображения, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии nano- и микропластинок оксида цинка до и после отжига при 650 °С.

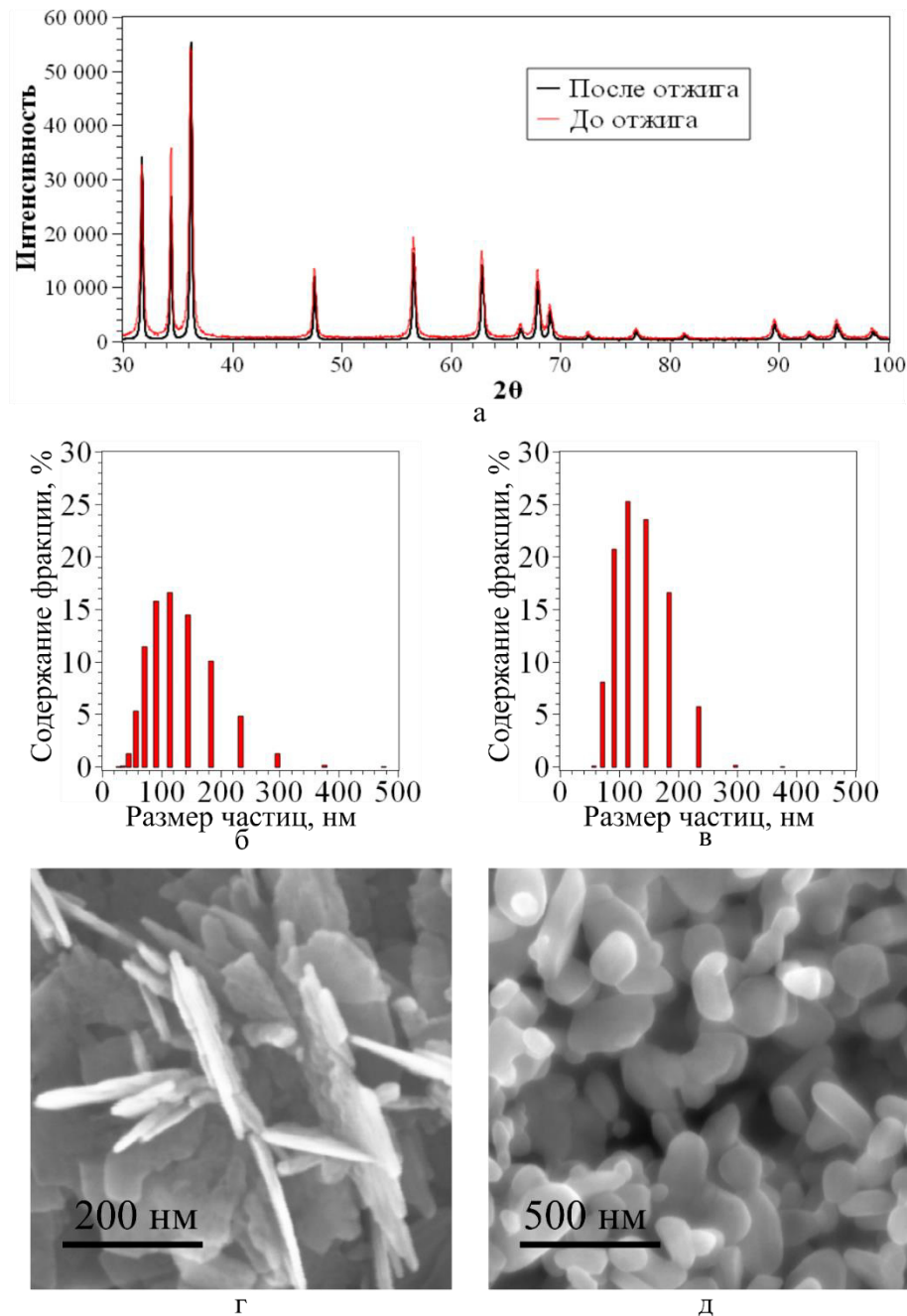


Рис. 12 – Характеристики полученных нанопластинок оксида цинка: левая колонка данные до отжига, правая – после отжига при 650 °С. (а) рентгеновские дифрактограммы, (б, в) гистограммы распределения по размерам, (г, д) изображения, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа

Заключение к Главе 3

В ходе выполнения исследований предложен метод синтеза, позволяющий регулировать морфологию, размер и дефектность дисперсных нано- и микрочастиц оксида цинка. Оригинальность метода подтверждена патентом на изобретение *III*. При помощи представленного метода были получены частицы, обладающие сферической, стержнеобразной, пластинчатой, а также звездчатой формами. Установлено, что качественный состав реакционной смеси и интенсивность перемешивания оказывают определяющее влияние на морфологию формирующихся дисперсных частиц. Из числа параметров, повлиявших на морфологию частиц следует выделить следующие:

1. Наименование прекурсора цинка. Использование ацетата цинка позволило получить сферические и стержнеобразные частицы, пластинчатые и звездчатые частицы были получены в ходе взаимодействия хлорида цинка и щелочи.

2. Интенсивность перемешивания реакционной смеси. Сферические наночастицы оксида цинка были получены в результате синтеза, протекавшего при перемешивании при скорости 1500 об/мин, частицы пластинчатой, стержнеобразной и звездчатой формы формировались в растворе, которых перемешивался при скорости 600 об/мин.

3. Сильное влияние на морфологию частиц оказала концентрация этиленгликоля в растворе, выступавшем в качестве среды для синтеза частиц. В дистиллированной воде частицы оксида цинка не формировались, использование 25 % водного раствора этиленгликоля в качестве реакционной среды позволило получить частицы сферической, стержнеобразной и пластинчатой формы. В случае повышения концентрации этиленгликоля до 30–45 % формировались частицы звездчатой формы, причем повышение концентрации этиленгликоля способствовало увеличению степени огранки частиц.

4. Описанные выше подходы синтеза были использованы для получения микрочастиц оксида галлия.

ГЛАВА 4. Фотокаталитические свойства полученных нано- и микрочастиц оксида цинка

4.1. Методика проведения фотокаталитических испытаний

Процедура проведения фотокаталитических испытаний полученных полупроводниковых частиц описана в работе АЗ на примере окисления водорастворимого красителя метиленового синего в присутствии вискеров оксида меди. Для проведения испытаний частицы полупроводника были помещены в водный раствор, содержащий метиленовый синий. Раствор облучался электромагнитным излучением при постоянном перемешивании. Далее концентрация метиленового синего измерялась периодически. Полученные значения наносились на кинетические графики зависимости концентрации метиленового синего от длительности проведения фотокатализа. Выбор характера линии аппроксимации полученной зависимости осуществлялся по порядку химической реакции фотокаталитического окисления. Порядок реакции в каждом случае был определен путем построения графика зависимости функции по формуле (5) и (6).

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (5)$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}, \quad (6)$$

Где C_0 – изначальная концентрация окисляемого вещества, мг/л; C – концентрация окисляемого вещества в определенный момент времени, мг/л; t – длительность фотокатализа, час.

В случаях, если функция вида 5 оказывалась линейной, фотокаталитический процесс относился к химической реакции первого порядка. В случаях, если линейной была функция вида 6, фотокатализ считался реакцией второго порядка. Снижение концентрации окисляемого вещества в случае реакции первого порядка описывалось экспоненциальной функцией вида 7, в случае реакции второго порядка – функцией 8.

$$C = C_0 e^{-k_1 t} \quad (7)$$

$$C = \frac{C_0}{k_2 \cdot t \cdot C_0 + 1} \quad (8)$$

Где k_1 – константа скорости фотокаталитического процесса первого порядка, час⁻¹; k_2 – константа скорости фотокаталитического процесса второго порядка, час⁻¹.

Концентрация метиленового синего определялась при помощи *метода спектрофотометрии*, описанного выше в разделе 2.3.

На основании отработанной методики на фотокаталитическую активность были испытаны полученные нано- и микрочастицы оксида цинка. В качестве окисляемого вещества был выбран фенол ввиду того, что водный раствор, содержащий фенол в концентрациях 1 мг/л и ниже, имеет нейтральную среду и рН = 7, в таких условиях оксид цинка не будет подвергаться химической коррозии. Начальная концентрация фенола была установлена на уровне 1 мг/л. Концентрация фенола измерялась в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.8. Порошок оксида цинка в количестве 1 г/л диспергировался в 100 мл водного раствора фенола при помощи ультразвуковой ванны **УЗВ-2,8** (Сапфир, Россия). Наночастицы серебра вводились в раствор, содержащий фенол и частицы оксида цинка, в виде водной суспензии в количестве 0,01 гр/л, что составляло 1% от массы фотокатализатора. Далее полученная суспензия перемешивалась на скорости 500 об/мин при помощи магнитной мешалки **US-1500A** (PromEcoLab, Россия) и подвергалась воздействию электромагнитного облучения ультрафиолетового (длина волны 365 нм) и видимого (длина волны 410 нм) областей спектра. Источником ультрафиолетового излучения служила люминесцентная лампа **TL-D BLB 18 W** (Philips, Нидерланды). Облучение суспензии частиц оксида цинка фотонами видимого диапазона осуществлялось с использованием люминесцентная лампа **TL-D BLB 18 W** и светофильтра ЖС-11 (Электростекло, Россия), поглощающего ультрафиолетовое излучение. Отделение порошка оксида цинка от суспензии с целью измерения концентрации фенола осуществлялось путем центрифугирования при помощи центрифуги **FRONTIER FC5706 230V** (Ohaus

Corporation, США). Истинное значение константы скорости фотокаталитической реакции определялось путем арифметического усреднения констант скорости трех параллельных экспериментов. Отсутствие побочных продуктов окисления фенола после проведения фотокатализа подтверждалось при помощи *метода спектрофотометрии*, описанного в разделе 2.3 с использованием кварцевой кюветы с длиной хода луча равно 10 см по отсутствию полос оптического поглощения во всем диапазоне измерения прибора. Увеличение хода позволяет повысить чувствительность метода. Контрольные эксперименты были осуществлены без использования фотокатализаторов для демонстрации стабильности фенола под действием ультрафиолетового облучения, а также при перемешивании суспензии, содержащей фотокатализаторы и фенол, в темноте без ультрафиолетового облучения с целью исключить вероятность протекания каталитического процесса, не активируемого светом. Вид фотокаталитической ячейки, использованной для испытаний, а также спектр оптического поглощения светофильтра представлены на Рис. 13 и описаны в работе *A4*.

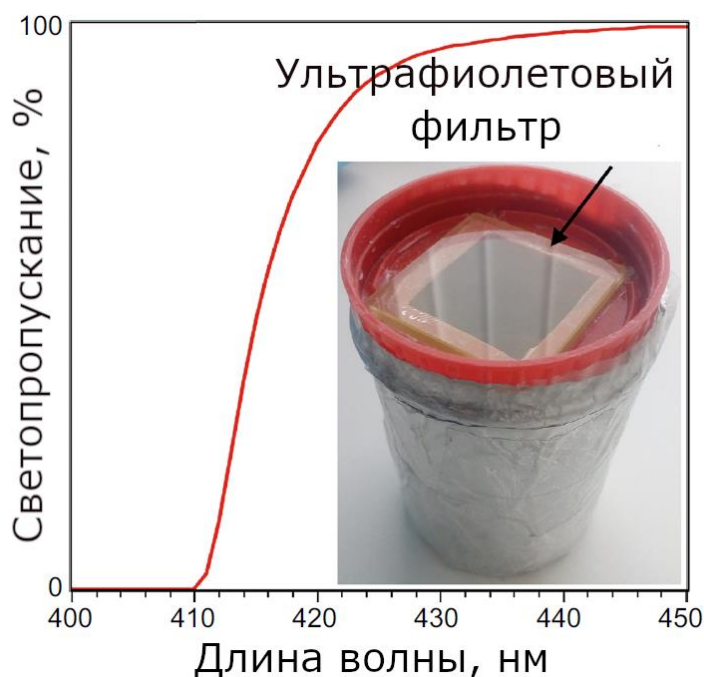


Рис. 13 – Вид фотокаталитической ячейки, использованной в работе для испытания полученных нано- и микрочастиц оксида цинка

4.2. Получение и исследование наночастиц серебра

Методика получения наночастиц серебра, использованных в данной работе, описана в публикациях *A5*, *K7* и *K8*. Процесс получения основан на реакции необратимого химического восстановления ионов серебра в водном растворе, результатом которого являлось формирование кристаллических частиц серебра.

Раствор, в котором протекала реакция синтеза наночастиц серебра, содержал в своем составе воду, подготовленную путем дистилляции и последующей деионизации. Подготовка воды осуществлялась при помощи дистиллятора ДЭ-10 (Завод ЭМО, Россия) и деионизатора **Simplicity UV** (Milipore, США). Смягчение воды осуществлялось до значения электропроводности 0,05 мСм/см. Гидроксид калия (*CAS № 1310–58–3*) квалификацией ХЧ и олеиновая кислота (*CAS № 112–80–1*) квалификацией ХЧ были использованы для получения мицелл олеата калия, при помощи которых были стабилизированы формировавшиеся частицы серебра. Гидразингидрат (*CAS № 302–01–2*) квалификацией ХЧ в синтезе выполнял функцию восстановителя, инициировавшего химическую реакцию синтеза. В качестве прекурсора серебра был использован нитрат серебра (*CAS № 7761–88–8*) квалификацией ХЧ. Бензол (*CAS № 71–43–2*) квалификацией ХЧ был использован в качестве неполярного органического растворителя для экстракции олеата калия из водной суспензии наночастиц серебра.

Объем используемых в синтезе жидкостей измерялся при помощи мерных цилиндра объемом 100 мл и дозатора пипеточного (Thermo Fisher Scientific, США) с максимальным объемом пробы от 0,1 до 1 мл. Перемешивание раствора осуществлялось при помощи магнитной мешалки **US-1500A** (PromEcoLab, Россия). Масса сырьевых компонентов синтеза измерялась при помощи электронных весов **HR-100A** (AND, Япония) максимальное и минимальное значение измеряемой массы которых равно 102 гр и 0,2 мг соответственно, погрешность измерения 0,1 мг. Экстракция олеата калия из водной суспензии в раствор бензола осуществлялась при помощи ультразвуковой ванны **УЗВ-2,8** (Сапфир, Россия) и **RW 20 Digital** (ИКА, Германия). Разделение водной суспензии наночастиц серебра и раствора олеата калия в бензоле в делительной воронке объемом 250 мл.

Синтез осуществлялся при комнатной температуре. В 200 мл деионизированной воды было растворено 0,33 гр гидроксида калия при постоянном перемешивании до образования истинного раствора. Далее в полученную среду при постоянном перемешивании на скорости 500 об/мин было добавлено 1,9 мл олеиновой кислоты. Капли олеиновой кислоты располагались на поверхности воды ввиду низкой плотности и низкой растворимости в воде. По мере образования водорастворимого олеата калия капли олеиновой кислоты исчезали, и на поверхности воды образовывалась пена. Перемешивание осуществлялось до полного растворения олеиновой кислоты. Затем, в полученный мицеллярный раствор было добавлено 0,031 мл гидразингидрата с последующим перемешиванием в течение 2 минут с целью полного усреднения раствора. После чего в полученной реакционной среде был растворен 1 мл 1М водного раствора нитрата серебра. Раствор был приготовлен также с использованием деионизированной воды. После введения ионов серебра цвет раствор резко изменился на оранжевый и далее коричневый. Далее раствор перемешивался при помощи магнитной мешалки в течение суток со скоростью 500 об/мин.

Последующее отделение олеата калия от суспензии наночастиц серебра осуществлялось путем экстракции в бензол. Для этого в химически стакан был помещен бензол и водная суспензия наночастиц серебра в объемном соотношении 1 к 1. Далее двухфазная система была подвергнута одновременному перемешиванию и ультразвуковой обработке в течение 10 минут. Полученная после указанного времени обработки водно-бензольная эмульсия помещалась в делительную воронку, в которой водная фаза оседала, а бензол, содержащий олеат калия, представлял собой верхнюю фазу. Полное разделение эмульсии осуществлялось через сутки, далее водная фаза отбиралась через кран, расположенный в нижней части воронки.

Характеристики полученных наночастиц серебра представлены на Рис. 14. Из данных видно, что частицы имели форму, близкую к сферической, размер от 10 до 30 нм. Длина волны оптического поглощения полученной водной суспензии наночастиц серебра составила 412 нм.

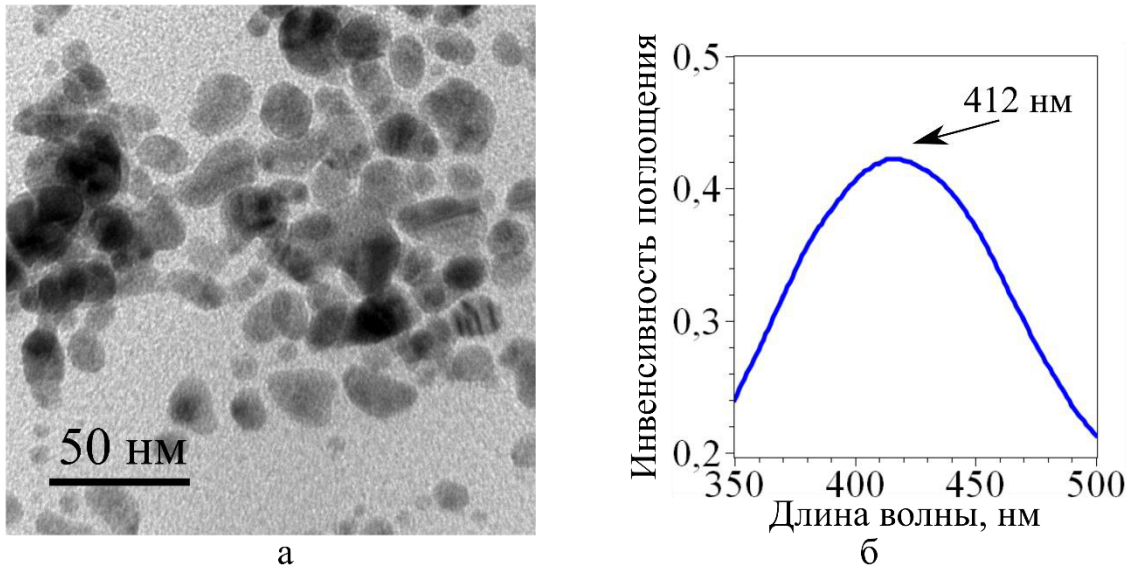


Рис. 14 – Характеристики наночастиц серебра, (а) изображения, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа, (б) спектр оптического поглощения водного раствора наночастиц серебра

Роль эффекта плазмонного резонанса в фотокатализе была количественно оценена путем исследования фотоэлектрических свойств тонких пленок оксида цинка, покрытых полученными наночастицами серебра. Экспериментальная методика и результаты опубликованы в работе А6. Наночастицы серебра были нанесены на поверхность пленки оксида цинка, отожженной при 650 °С, в виде водной суспензии. Далее пленки были высушены и отожжены. Электропроводность полученных пленок была измерена в темноте и под действием солнечного света. При условии облучения электропроводность пленок составила 0,50 мА, в то время как электропроводность пленок в темноте достигала 0,11 мА. Таким образом, наночастицы серебра поглощали электромагнитное излучение и способствовали увеличению электропроводности в пять раз.

4.3. Результаты фотокаталитических испытаний nano- и микрочастиц оксида цинка

4.3.1. Контрольные эксперименты

Контрольные фотокаталитические испытания были осуществлены для того, чтобы исключить влияние побочных процессов на наблюдаемую фотокаталитическую активность. Стабильность фенола под действием ультрафиолетового облучения исследовалась в фотокаталитической ячейке, Рис. 13, но без использования частиц оксида цинка. Результаты измерения концентрации фенола в ходе испытаний представлены на Рис. 15.

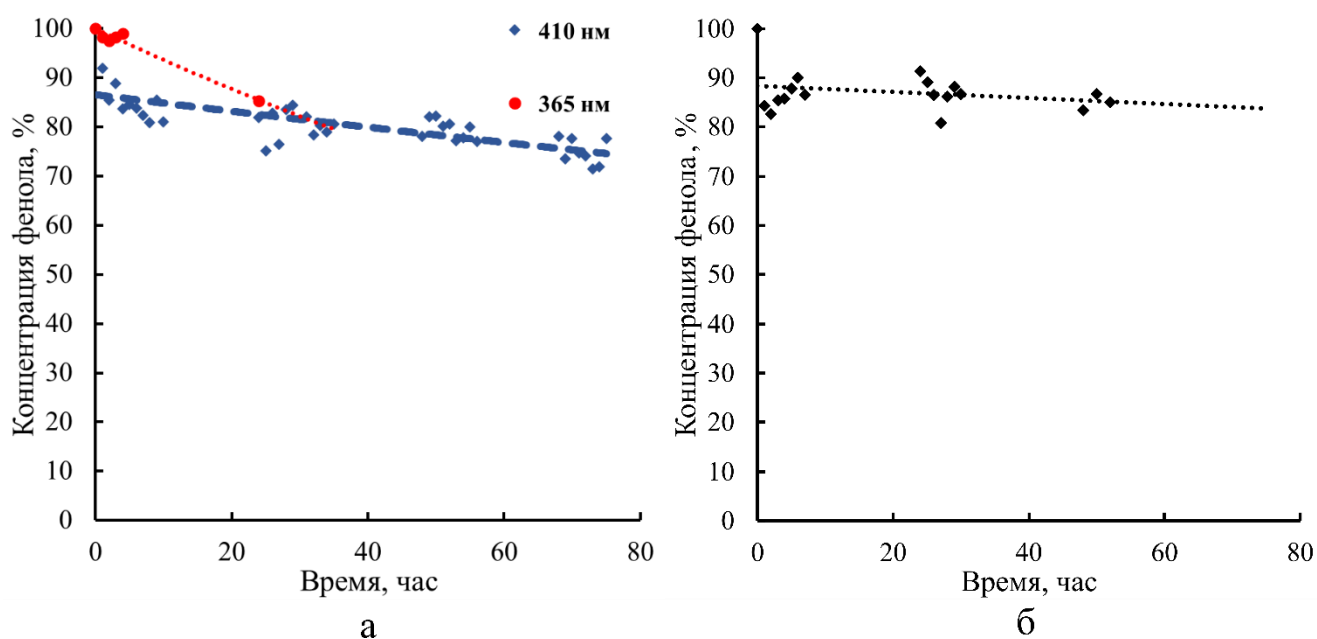


Рис. 15 – Результаты контрольных испытаний измерения концентрации фенола: (а) под действием электромагнитного облучения без фотокатализатора, (б) в присутствии частиц оксида цинка без облучения

Из графиков видно, что при условии облучения водного раствора электромагнитным излучением с длиной волны 410 нм концентрация фенола опустилась на значение около 80 % от начального за 80 часов наблюдения. При этом колебание значений не позволяет сделать вывод о том, что такая линия тренда отражает тенденцию протекания процесса. Аналогичная ситуация наблюдалась в случае облучения воды фотонами с длиной волны 365 нм. Энергия фотона

электромагнитного излучения ультрафиолетового диапазона выше энергии фотонов видимой области спектра, однако, под действием ультрафиолетового облучения в первые часы наблюдения концентрация фенола оставалась выше. Из сказанного можно сделать вывод о том, что снижение концентрации фенола связано не только с химической деструкцией, а с сорбцией на поверхности стенок сосуда. Процессы фотодеструкции фенола без использования фотокатализаторов очень незначительны, поэтому ими можно пренебречь.

Контрольные испытания изменения концентрации фенола в присутствии частиц оксида цинка в темноте осуществлялись с применением порошка, произведенного в соответствии с ГОСТ 10262–73 «Реактивы. Окись цинка. Технические условия». На Рис. 16 показаны результаты измерения ширины запрещенной зоны и микроскопических исследований контрольных частиц. Контрольный образец представлял собой белый порошок частиц оксида цинка в виде ограниченных гексагональных призм высотой от 100 до 500 нм, диаметром около 50 нм. Ширина запрещенной зоны этих частиц составила 3,26 эВ.

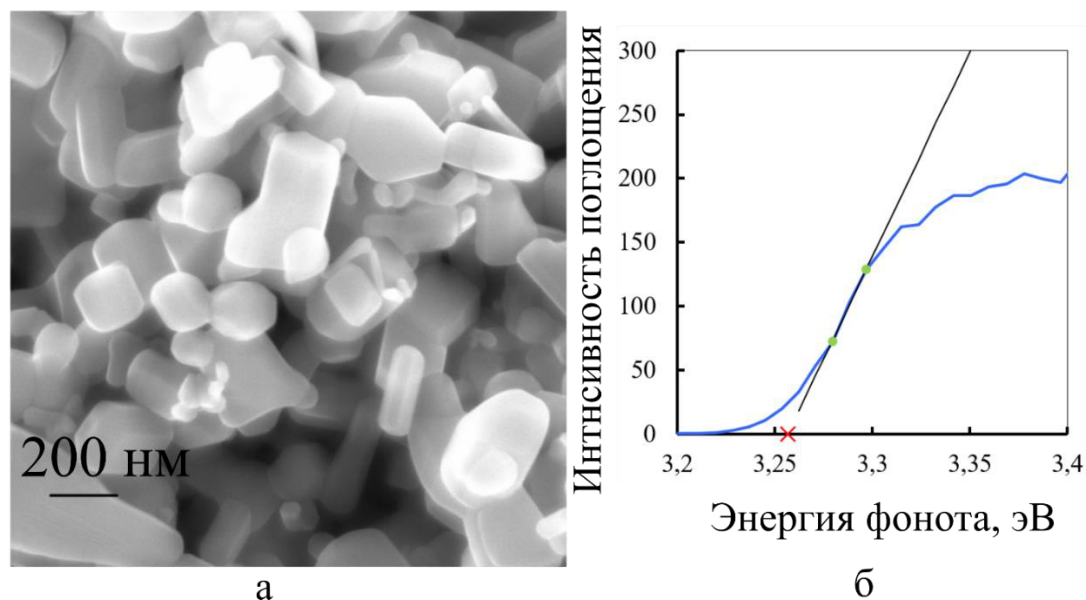


Рис. 16 – Характеристики частиц, произведенных в соответствии с ГОСТ 10262–73 «Реактивы. Окись цинка. Технические условия». (а) Изображения, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа, (б) Спектр поглощения электромагнитного излучения в ультрафиолетовой области

4.3.2. Результаты фотокаталитических испытаний звездчатых частиц оксида цинка

Результаты фотокаталитических испытаний звездчатых частиц оксида цинка представлены на Рис. 17. На графиках представлены кинетические кривые, полученные в ходе испытаний частиц, полученных в водных растворах этиленгликоля разной объемной концентрации: 35 %, 40 % и 45 %. Как видно из Рис. 6 увеличение концентрации этиленгликоля способствовало формированию частиц с более выраженной огранкой, однако скорость фотокаталитического окисления у всех образцов отличалась незначительно. Первые восемь часов наблюдения все три кривые находятся в одном коридоре значений при том, что данные экстраполируются по экспоненциальной зависимости. После восьми часов скорость фотокатализа в присутствии не отожжённых образцов, полученных в 40% и 45 % водных растворах этиленгликоля, резко замедляется (Рис. 17а), что может говорить о накоплении побочных продуктов окисления фенола. Фотокатализ в присутствии частиц, полученных в 35 % водном растворе этиленгликоля, подчинялся кинетике первого порядка. Константа скорости фотокатализа в течение всего эксперимента в этом случае составила $0,23 \pm 0,05 \text{ час}^{-1}$. Образцы, полученные в растворах с концентрацией этиленгликоля 40 % и 45 % первые восемь часов демонстрировали скорость $0,20 \pm 0,09 \text{ час}^{-1}$ и $0,28 \pm 0,11 \text{ час}^{-1}$ соответственно. Отжиг звездчатых частиц способствовал изменению морфологии, в частности оплыванию граней (Рис. 6в и Рис. 6г), однако, не сказался на скорости фотокаталитического процесса. Константа скорости составила $0,22 \pm 0,07 \text{ час}^{-1}$ и $0,21 \pm 0,07 \text{ час}^{-1}$ для частиц, полученных в растворах с концентрацией этиленгликоля 40 % и 45 %, соответственно. При этом после отжига не наблюдалось отклонения от экспоненциального закона, окисление описывалось кинетикой реакции первого порядка. Структурные изменения, вызванные отжигом, не сказались на скорости фотокаталитической реакции.

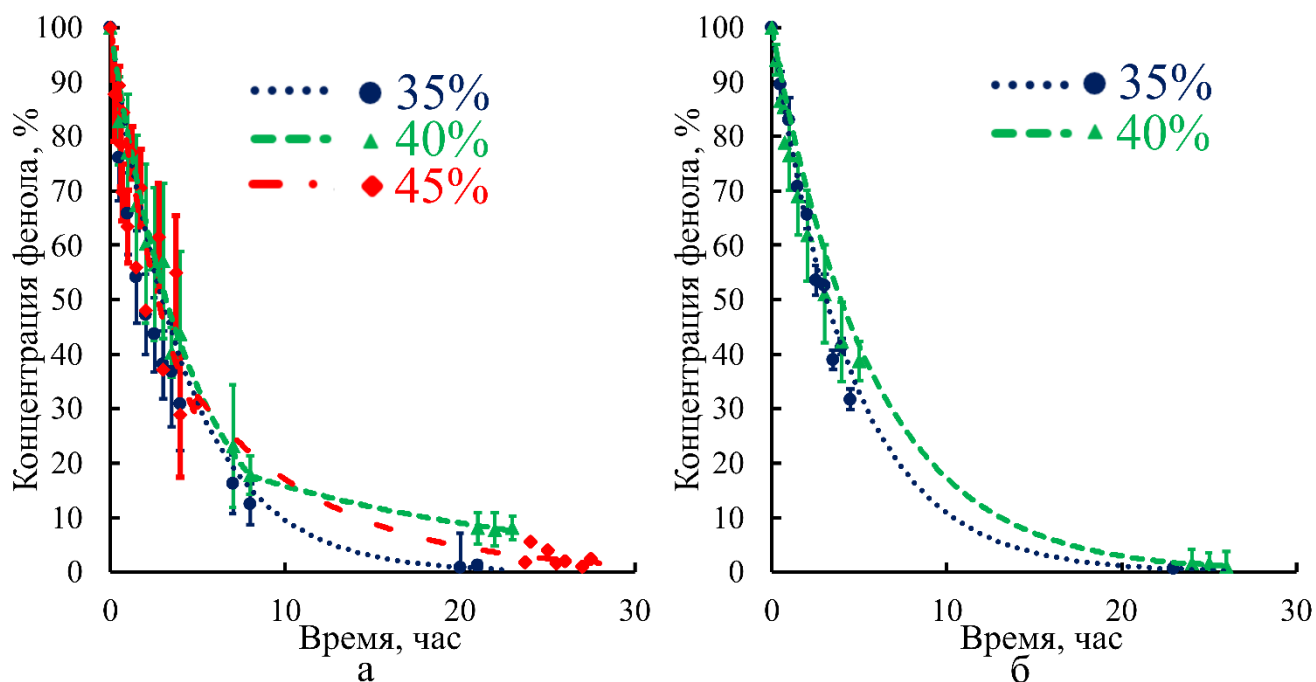


Рис. 17 – Результаты фотокаталитических испытаний, осуществленных под действием облучения электромагнитными волнами ультрафиолетовой части спектра в присутствии звездчатых частиц оксида цинка, полученных в водных растворах этиленгликоля разной концентрации: (а) не подвернутых отжигу, (б) подвергнутых отжигу при 650 °С

4.3.3. Результаты фотокаталитических испытаний сферических частиц оксида цинка

Сферические наночастицы оксида цинка были испытаны на фотокаталитическую активность под действием ультрафиолетового излучения. На Рис. 18 представлены результаты испытаний частиц до отжига оксида цинка, частиц оксида цинка до отжига с добавлением наночастиц серебра, а также частиц оксида цинка после отжига. Кинетическая кривая фотокаталитического окисления фенола, осуществленного в присутствии исходных частиц, описана экспоненциальной зависимостью; окисление является реакцией первого порядка. Константа скорости составила $0,68 \pm 0,13 \text{ час}^{-1}$. В остальных случаях кинетические кривые не подчиняются экспоненциальному закону, что вероятно может быть объяснено высокой скоростью окисления фенола и накоплению побочных продуктов. Увеличение фотокаталитической активности после отжига вероятно

вызвано диффузией кислородных вакансий из глубины наночастицы на ее поверхность, как это показано в работе [55].

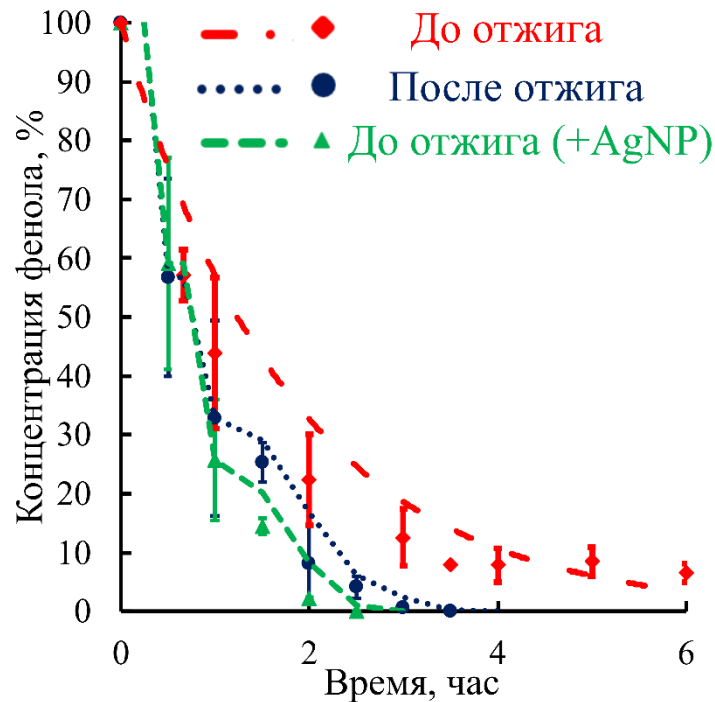


Рис. 18 – Результаты фотокаталитических испытаний сферических наночастиц оксида цинка, осуществленных под действием ультрафиолетового облучения

4.3.4. Результаты фотокаталитических испытаний частиц оксида цинка в форме стержней

Отжиг наностержней оксида цинка не изменил их фотокаталитической активности, как это показано на Рис. 19. Испытания осуществлялись под действием ультрафиолетового облучения. Кинетические кривые фотокатализа, наблюдавшегося в присутствии наностержней до и после отжига, описываются экспоненциальной зависимостью. Оба фотокаталитических процесса относятся к химическим реакциям первого порядка. Константа скорости окисления фенола составила $0,38 \pm 0,06 \text{ час}^{-1}$ и $0,42 \pm 0,01 \text{ час}^{-1}$ до и после отжига наностержней оксида цинка, соответственно. Как показано на Рис. 10 после отжига морфология стержней не изменилась. Отсутствие дефектов кристаллической решетки в стержнях вероятно вызвано относительно низкой скоростью их формирования, поскольку в качестве прекурсора в синтезе был использован ацетат цинка.

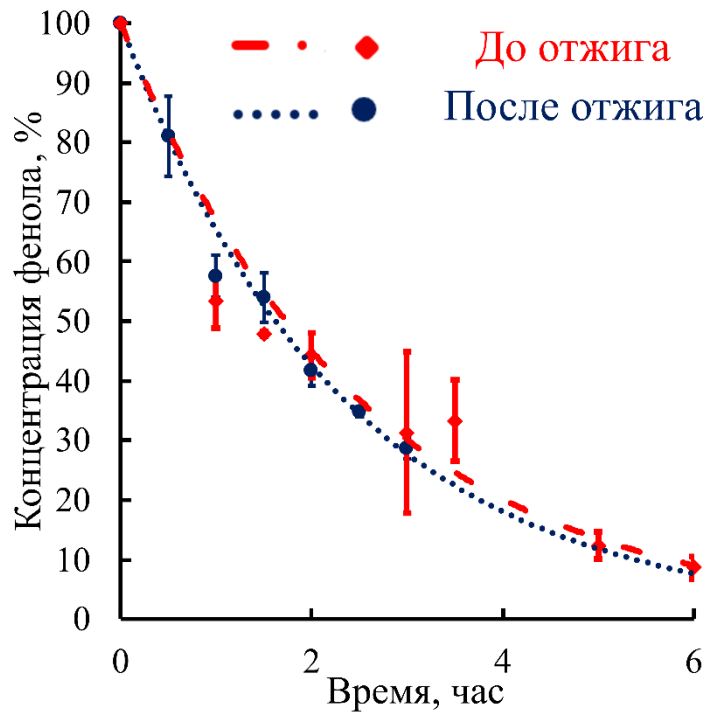


Рис. 19 – Результаты фотокаталитических испытаний наночастиц оксида цинка в форме стержней, осуществленных под действием ультрафиолетового облучения

4.3.5. Результаты фотокаталитических испытаний пластинчатых частиц оксида цинка

Фотокаталитические испытания пластинчатых частиц оксида цинка осуществлялись действием излучения как ультрафиолетового, так и видимого диапазона. Предполагалось, что поглощение фотонов с длинами волн, соответствующих видимой части спектра, могло иметь место в случае формирования дефектных комплексов, образованных дислокациями и кислородными вакансиями. На Рис. 20 показаны кинетические кривые фотокаталитического окисления фенола в присутствии пластинок оксида цинка. Пластины, которые были отожжены при 650 °С, показали фотокаталитическую активность под действием облучения видимой области с длиной волны 410 нм (Рис. 20б).

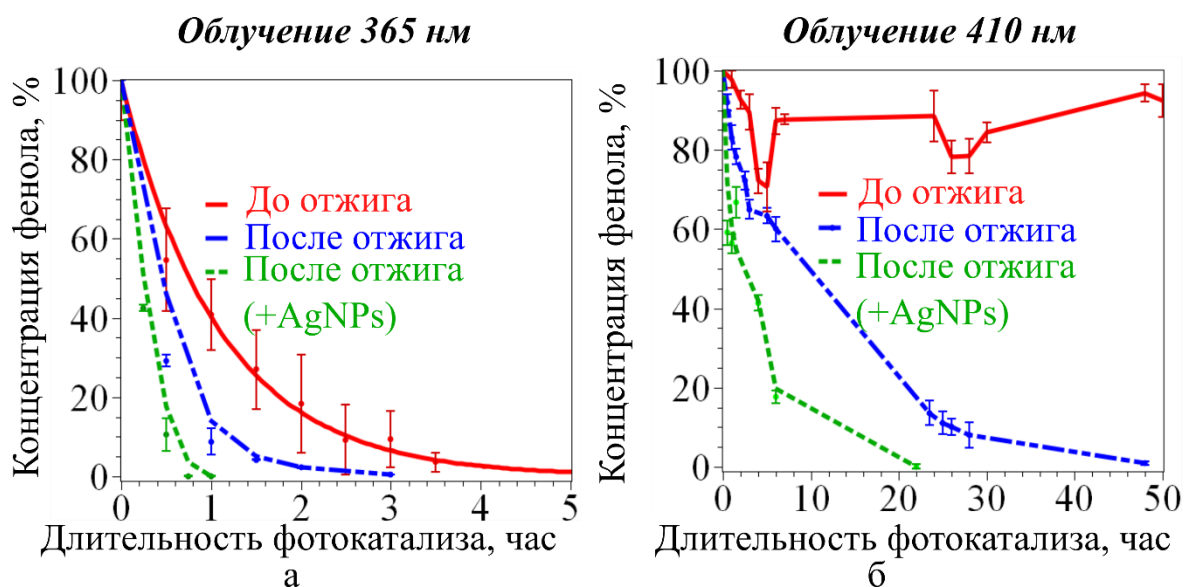


Рис. 20 – Кинетические кривые фотокаталитического окисления фенола в присутствии синтезированных нано- и микропластинок оксида цинка, а также в присутствии отожженных при 650 °С нано- и микропластинок оксида цинка как отдельно, так и совместно с наночастицами серебра: (а) под действием ультрафиолетового облучения, (б) под действием облучения видимого диапазона

В Таблице 3 сопоставлены данные кинетики фотокаталитического процесса со структурными характеристиками нано- и микропластинок оксида цинка, которые были использованы в испытаниях, вместе с наночастицами серебра и без них. Использование наночастиц серебра совместно с нано- и микрочастицами в фотокатализе, позволило увеличить константу скорости реакции в шесть раз с $0,05 \pm 0,01 \text{ час}^{-1}$ до $0,3 \pm 0,01 \text{ час}^{-1}$ при облучении фотонами видимого диапазона, и в три раза с $1,9 \pm 0,06 \text{ час}^{-1}$ до $7,1 \pm 0,66 \text{ час}^{-1}$ при облучении фотонами ультрафиолетового диапазона. Важно отметить, что применение наночастиц серебра позволило увеличить константу скорости фотокатализа и фотопроводимость пленок оксида цинка на сопоставимые величины от 3 до 6 раз. Окисление фенола относится к реакции первого порядка только в случае фотокатализа под действием ультрафиолетового облучения в присутствии пластинок оксида цинка, не подвергнутых отжигу. В остальных случаях кинетика не подчинялась экспоненциальному закону. Данные испытаний приведены в работах *A1, A4, K9-K11*.

Таблица 3 – Влияние структурных характеристик нано- и микропластинок оксида цинка на фотокаталитическую активность

Характеристики нано- и микропластинок оксида цинка		До отжига	После отжига при 650 °С
Константа скорости окисления фенола, час ⁻¹	УФ излучение (365 нм)	0,9±0,40	1,9±0,06
	УФ излучение (365 нм) совместно с AgNPs	-	7,1±0,66
	Видимое излучение (410 нм)	-	0,05±0,01
	Видимое излучение (410 нм) совместно с AgNPs	-	0,3±0,01
Ширина запрещенной зоны, эВ		3,31	3,29
Площадь удельной поверхности, м ² /г		31,68±0,28	9,06±0,38
Средний размер частиц, нм		120	140
Размер областей когерентного рассеяния, нм		18,4±1,4	28,5±1,9
Микродеформация, ϵ_0		0,0014	0,0007
Плотность дислокаций, м ⁻² · 10 ¹⁵		1,5±0,3	0,6±0,1

4.4. Роль морфологии и дефектного строения в фотокаталитических свойствах нано- и микрочастиц оксида цинка

В результате выполненной работы было экспериментально доказано, что морфология и дефектное строение частиц оксида цинка оказывают влияние на скорость фотокаталитического окисления. Роль морфологии суммирована на Рис. 21. Для того, чтобы сравнить фотокаталитическую активность частиц разной морфологии, константа скорости окисления фенола была отнесена к их удельной площади поверхности по формуле

$$K_s = \frac{K}{S}, \text{ 1/час} \cdot \text{м}^2 \quad (9)$$

Где K – Константа скорости фотокаталитического окисления фенола, час⁻¹

S – Удельная площадь поверхности, г/м²

K_s – Константа скорости фотокаталитического окисления фенола, протекающего на поверхности 1 грамма частиц оксида цинка, 1/час·м²

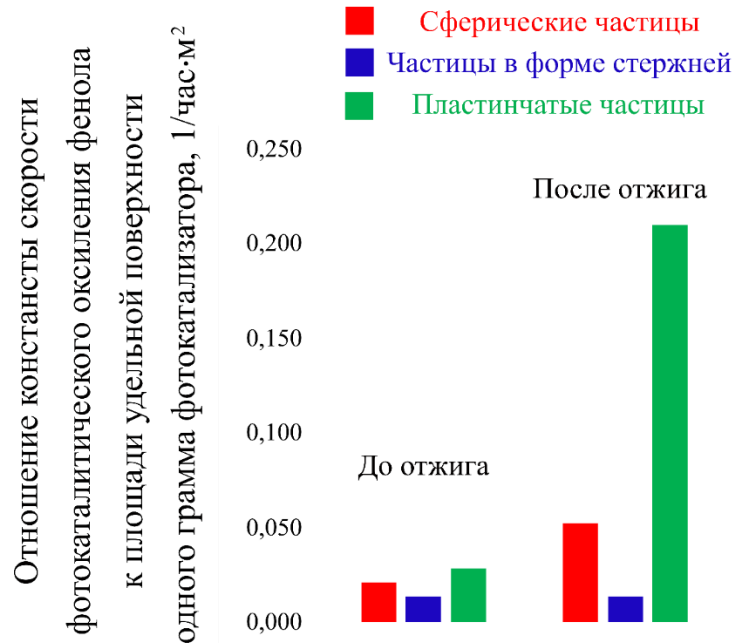


Рис. 21 – Значения величины константы скорости фотокаталитического окисления фенола, отнесенная к площади удельной поверхности $1/\text{час}\cdot\text{м}^2$

Из представленных данных видно, что нано- и микрочастицы разной морфологии по возрастанию фотокаталитической могут быть выстроены в ряд: стержни > сферические частицы > пластинки. При этом отжиг отражается на фотокаталитической активности только в случае сферических частиц и пластинок. Отжиг пластинок показал наибольший результат, площадь удельной поверхности уменьшилась с $31,68 \pm 0,28 \text{ г}/\text{м}^2$ до $9,06 \pm 0,38 \text{ г}/\text{м}^2$, в то время как константа скорости возросла с $0,9 \pm 0,40 \text{ час}^{-1}$ по $1,9 \pm 0,06 \text{ час}^{-1}$, таким образом фотокаталитическая активность единицы площади поверхности увеличилась на ~ 10 раз. Отжиг сферических наночастиц размером 20–30 нм не имел менее ярко выраженный эффект. Фотокаталитическая активность под действием излучения видимой области спектра наблюдалась только в присутствии отожжённых пластинок оксида цинка. Учитывая тот факт, что энергия фотона, активировавшего фотокатализ, составила 2,95 эВ, а ширина запрещенной зоны пластинок – 3,3 эВ, можно сделать вывод о глубине залегания энергетического уровня. Разница этих двух величин составила 0,35 эВ, что соотносится с данными, представленными в работе [41], в которой авторы утверждали, что такая глубина залегания характерна для дефектного комплекса, образованного кислородной вакансией и дислокацией,

расположенной в плоскости базиса. Такая дислокация обладает краевой компонентой, а вакансии располагаются вдоль края экстраплоскости в области сжатия [36]. Т.к. химические связи в оксиде цинка обладают высокой степенью полярности между дислокацией и точечным дефектом помимо упругого взаимодействия действуют также и электрические силы. Краевая и смешанная дислокации являются электрическим линейным диполем, поэтому именно такие дислокации могут взаимодействовать с точечными дефектами, несущими заряд [37]. Вблизи края экстраплоскости положительно заряжена область сжатия, поэтому кулоновские силы отталкивают одноименно заряженные кислородные вакансии от этой области. При этом силы упругого взаимодействия притягивают вакансию в область сжатия, как это показано в работе [36]. Таким образом на кислородную вакансию, расположенную вблизи края экстраплоскости действуют две противоположные по направлению силы. Равновесие этих двух сил является условием образования атмосферы Коттрелла.

На Рис. 22 представлена модель, описывающая фотокаталитическую реакцию окисления фенола на поверхности частицы оксида цинка, содержащей дефектный комплекс, образованный дислокацией и кислородными вакансиями. Вакансия поглощает фотоны видимой области спектра, сформированные фотоэлектроны перемещаются вдоль дислокации на поверхность частицы и участвуют в окислении молекулы фенола. Модель опубликована в работе 47. Существенное увеличение константы скорости фотокаталитической реакции под действием ультрафиолетового излучения в присутствии таких частиц оксида цинка объясняется тем, что обозначенный дефектный комплекс является дополнительным активным центром, вследствие чего резко возрастает количество активных фотоэлектронов.

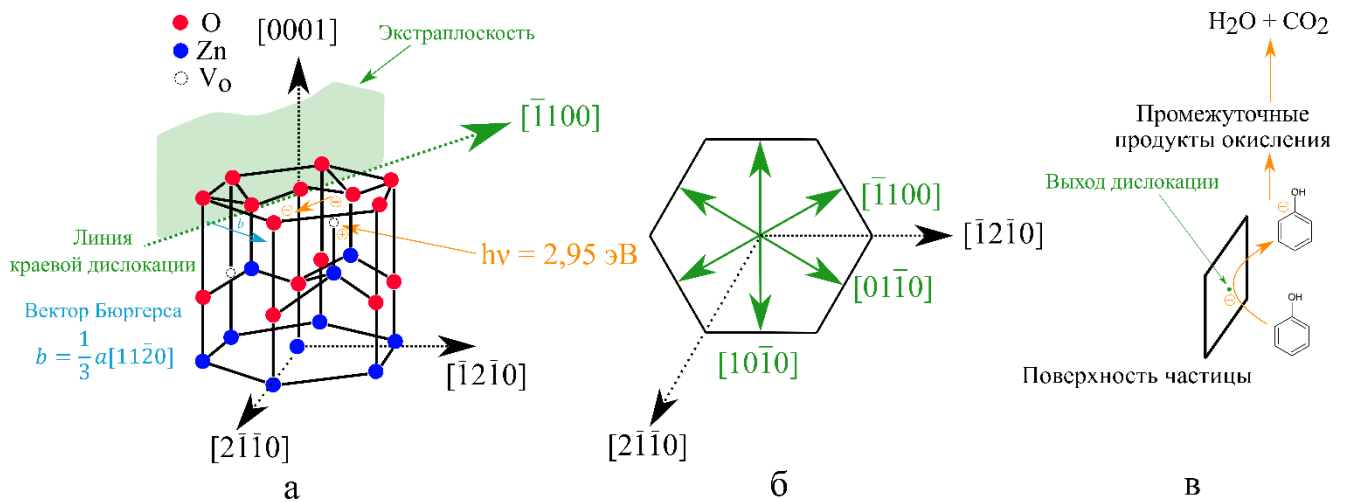


Рис. 22 – Схема влияния дефектного строения оксида цинка на поглощение фотонов электромагнитного излучения видимой области спектра. (а)

Элементарная ячейка оксида цинка, на которой изображена краевая дислокация, лежащая в плоскости (0001) и кислородная вакансия, (б) направления, в которых лежат краевые дислокации, (в) поверхность частицы оксида цинка, на которой протекает фотокаталитический процесс

Роль дефектов в фотокатализе была экспериментально подтверждена на примере окисления фенола в присутствии дисперсных частиц оксида цинка, средний размер которых достиг 44 мкм. Частицы были получены методом растворного самовоспламеняющегося высокотемпературного синтеза (СВС), описание которого приведено в работах *A8* и *K12*. После синтеза частицы были отожжены при температурах 500, 650 и 750 °С. Высокая дефектность обеспечивалась очень большой скоростью синтеза, поэтому крупные размеры частиц не воспрепятствовали проявлению фотокаталитической активности на примере окисления фенола в воде под действием ультрафиолетового облучения (365 нм). Результаты фотокаталитических испытаний порошков оксида цинка, полученных методом СВС, приведены в работе *A8* и на Рис. 23. Константы скорости фотокатализа $0,46 \text{ час}^{-1}$, $0,44 \text{ час}^{-1}$ и $0,56 \text{ час}^{-1}$ для порошков, отожженных при 500, 650 и 750 °С соответственно. Таким образом увеличение температуры отжига позитивно сказалось на фотокаталитической активности частиц, полученных методом СВС.

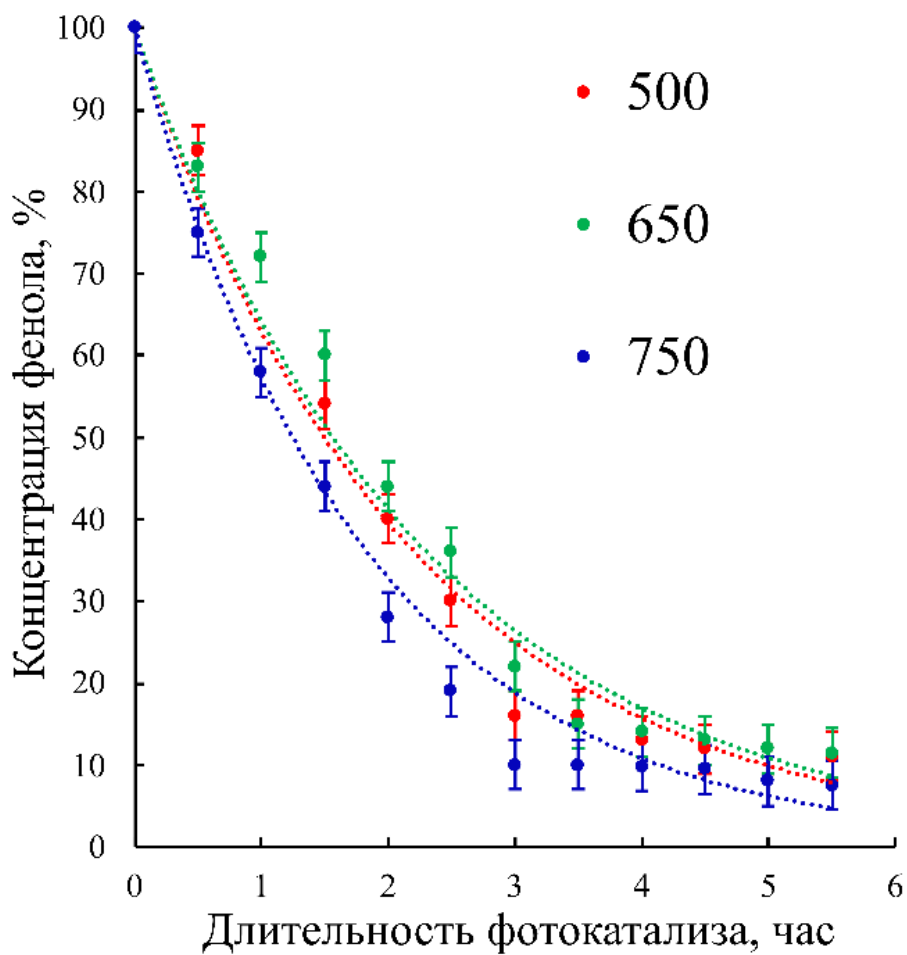


Рис. 23 – Результаты фотокаталитических испытаний частиц оксида цинка, полученных в ходе самовоспламеняющегося высокотемпературного синтеза (СВС)

4.5. Получение массивного композиционного материала на основе нано- и микропластинок оксида цинка

Для того, чтобы исключить процессы агломерации частиц оксида цинка, что способствовало к снижению скорости фотокаталитического процесса, был получен массивный композиционный материал, в состав которого входили синтезированные нано- и микропластинки. В качестве носителя фотокатализаторов был выбран эластомер на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) **Sylgard 184** (The Dow Chemical Company, США).

В обзорной статье **A9** были перечислены основные свойства ПДМС, исходя из которых видно, почему этот эластомер успешно используется в фотокаталитическом направлении. *Во-первых*, ПДМС не будет подвергаться

фотокаталитической деструкции, в силу своей стабильности в условиях протекания химических реакций окисления. *Во-вторых*, ПДМС обладает низкой токсичностью, поэтому может быть использован в экологических целях. *В-третьих*, ПДМС не растворяется в воде, что позволяет использовать композиционные материалы на его основе в фотокатализе длительное время. *Четвертой причиной* является гидрофобность ПДМС, которая позволяет сорбировать из воды органические соединения, в молекулярном строении которых имеются неполярные функциональные группы. Сорбция таких соединений позволяет ускорить процесс фотокатализа. Фенол относится к числу органических соединений, которые сорбируются на поверхности силиконовых эластомеров. Высокая адгезия позволяет закрепить частицы фотокатализатора на ПДМС, а оптическая прозрачность в видимой и ультрафиолетовой областях спектра электромагнитного излучения позволяют получать многослойные фотокаталитические ячейки.

Получение эластомера осуществлялось путем механического перемешивания двух жидких компонентов набора **Sylgard 184**: основы и отвердителя в массовом соотношении 10 к 1. Далее в барокамере, в которой был создан вакуум (0,06 МПа), из полученного раствора был извлечен воздух. Для этих целей был использован вакуумный нанос **VE135N** (Value, Китай). Дегазированный раствор затвердевал при атмосферном давлении при температуре 115 °С в течение 45 минут. На затвердевший эластомер механически был нанесен порошок нано- и микропластинок оксида цинка. Далее эластомер был промыт деионизированной водой, помещен в деионизированную воду и обработан при помощи ультразвуковой ванны **УЗВ-2,8** (Сапфир, Россия) для удаления незакрепленных частиц фотокатализатора. Методика получения фотокаталитического композиционного материала описана в работах **A4** и **K13, K14**.

Оптические свойства и внешний вид полученного фотокаталитического композиционного материала показаны на Рис. 24. Композиционный фотокатализатор представлял собой визуально прозрачный эластомер ввиду того, что частицы оксида цинка на поверхности ПДМС составляли тонкий слой. Спектр

оптического пропускания демонстрирует полосы с длиной волны 380 нм, что соответствует величине ширины запрещенной зоны оксида цинка. Рентгенофлуоресцентный анализ элементного состава эластомера показал, что массовая концентрация оксида цинка по отношению к ПДМС составила 0,1 %.

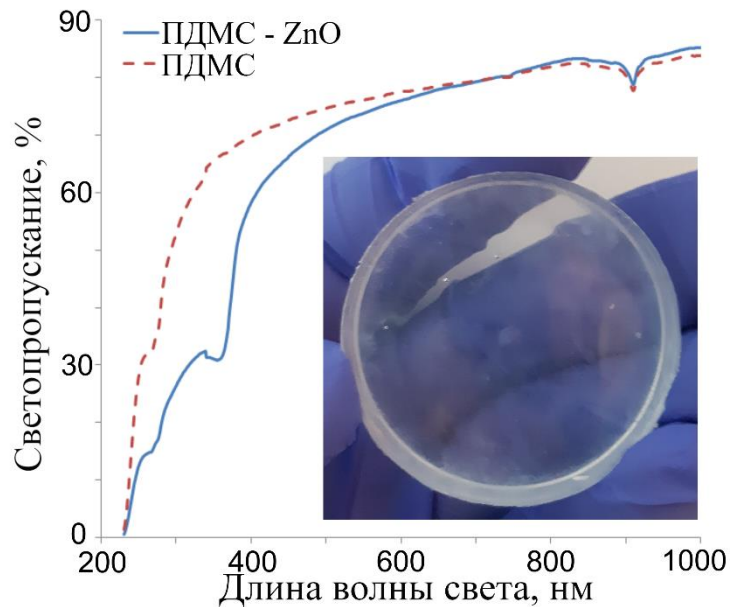


Рис. 24 – Спектр оптического пропускания образца полученного фотокаталитического композиционного материала

Фотокаталитические испытания полученного композиционного материала осуществлялись под действием электромагнитного излучения видимой области спектра. Результаты испытаний представлены на Рис. 25. Кинетическая кривая фотокатализа описывается экспоненциальным законом, окисление фенола относится к реакции первого порядка, константа скорости составила $0,05 \pm 0,01 \text{ час}^{-1}$. Результаты испытаний опубликованы в работах *A4*, *K13* и *K14*. Концентрация фотокатализатора в воде в случае использования силиконового композиционного материала составила 0,003 гр/л, в то время как порошок использовался в концентрации 1 гр/л. Учитывая то, что константы скорости фотокаталитического окисления под действием излучения видимой части спектра в обоих случаях равны,

представленный композиционный материал позволяет значительно снизить расход фотокатализатора.

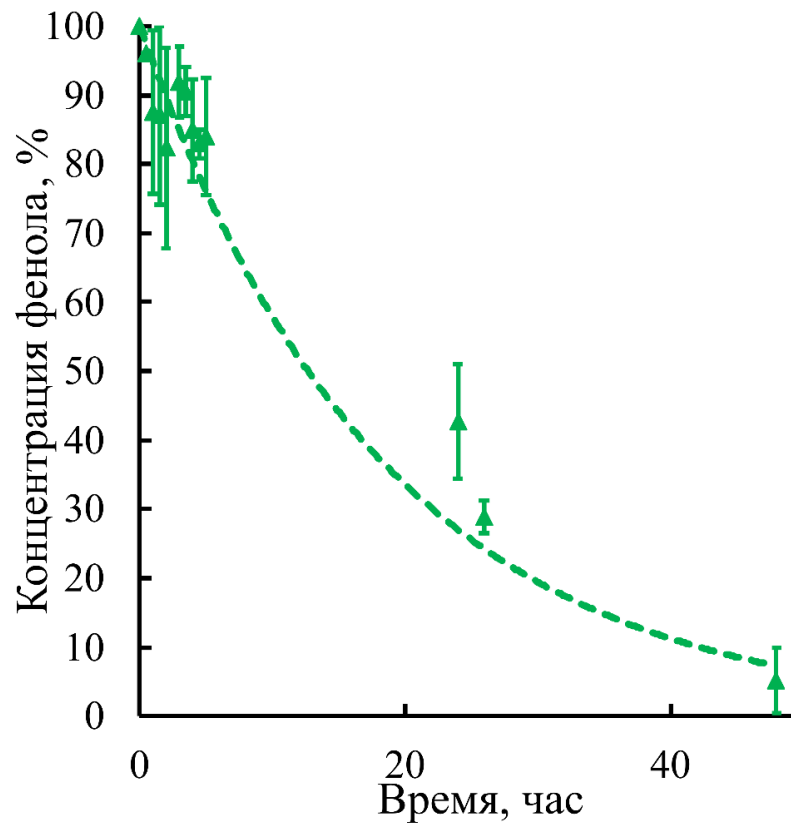


Рис. 25 – Результаты фотокаталитических испытаний композиционного материала, полученного на основе полидиметилсилоксана и нано- и микропластинок оксида цинка

Заключение к Главе 4

Выполненные испытания показали существенную роль дефектного строения в фотокаталитической активности нано- и микрочастиц оксида цинка. Высокая дефектность фотокатализаторов из оксида цинка способствует увеличению фотокаталитической активности. Так, например, порошки, состоящие из дефектных частиц размером несколько десятков микрон, продемонстрировали фотокаталитическую активность, сопоставимую с активностью наночастиц. Отжиг дефектных частиц оксида цинка при 650 °С приводит к возрастанию константы скорости фотокаталитической реакции ввиду перемещения вакансий к дислокациям и образованию дополнительных уровней в запрещенной зоне. Наиболее заметно эти структурные превращения влияют на свойства пластинчатых частиц, преимущественно покрытых кристаллографическими плоскостями (0001). Более того, отжиг расширяет спектр поглощения таких нано- и микропластинок оксида цинка в видимую область до значения 410 нм. Такой сдвиг полосы поглощения позволяет добиться фотокаталитической активности под действием электромагнитного облучения не только ультрафиолетовой, но и видимой области спектра.

Использование серебряных наночастиц совместно с фотокатализаторами из оксида цинка, проявляющих эффект плазмонного резонанса, позволяетратно увеличить константу скорости фотокаталитической реакции, протекающей как под действием ультрафиолетового облучения, так и под действием облучения фотонами видимой области спектра.

ГЛАВА 5. Практическое применение полученных nano- и микропластиц оксида цинка

5.1. Испытания под действием солнечного света

Полученные nano- и микропластинки оксида цинка были испытаны на фотокаталитическую активность под действием солнечной радиации. Методика испытаний была аналогична, описанной в разделе 4.1. Отличительной особенностью испытаний, осуществленных под действием солнечного электромагнитного излучения, заключалась в том, что фотокатализ осуществлялся лишь в течение светового дня, после наступления темноты образцы помещались в изолированный от света шкаф. На следующий день испытания возобновлялись. В испытаниях были задействованы порошки до и после отжига при 650 °С. Испытания были осуществлены в разное время года: в марте и в ноябре. Результаты испытаний представлены на Рис. 26.

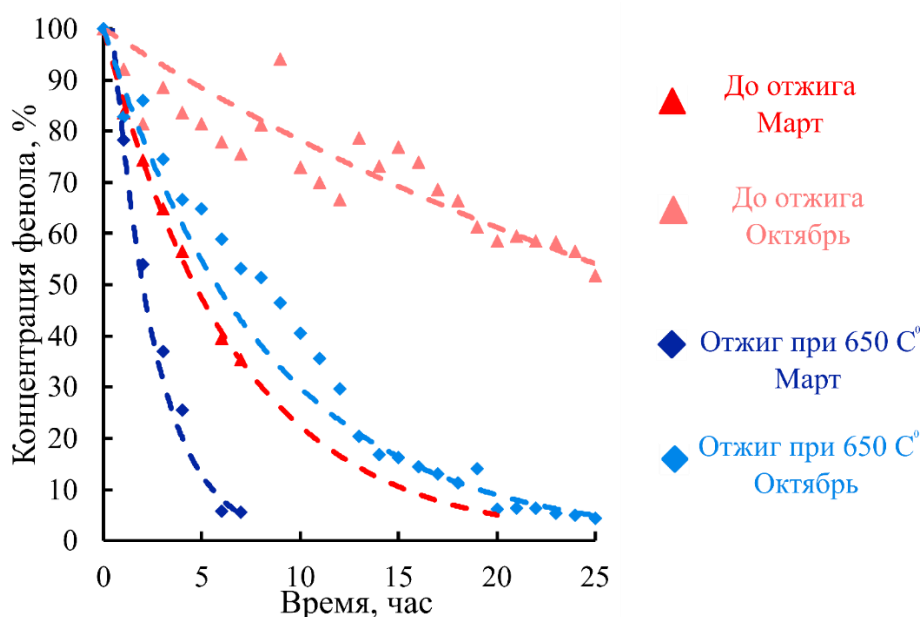


Рис. 26 – Результаты фотокаталитических испытаний полученных nano- и микропластинок под действием солнечного электромагнитного излучения

Из представленного графика видно, что скорость фотокаталитического окисления фенола зависела как от того, в какой месяц года были проведены испытания, так и от отжига полученных образцов. Константы скорости фотокаталитического окисления составили 0,149 час⁻¹, 0,025 час⁻¹, 0,411 час⁻¹ и

0,121 час⁻¹ для случаев испытания исходных частиц в марте, исходных частиц в октябре, озоженённых частиц в марте и озоженных частиц в ноябре соответственно. Результаты испытаний, осуществленных в ноябре, не демонстрируют экспоненциальные зависимости от длительности окисления фенола. Вероятно, колебания относительной концентрации фенола были вызваны изменениями в интенсивности солнечного облучения. Из представленных данных видно, что полученные пластинки оксида цинка проявляют фотокаталитическую активность под действием солнечного света.

5.2. Применение порошка оксида цинка массового производства в качестве фотокатализатора, предназначенного для очистки сточных вод от фенола

В результате выполнения диссертационной работы было установлено, что фотокаталитическую активность под действием электромагнитного излучения с длиной волны 410 нм проявляет также фракция частиц оксида цинка, входящая в состав цинковых белил, производимых в промышленных масштабах в соответствии с ГОСТ 10262–73 «Реактивы. Окись цинка. Технические условия». Способ выделения активной фракции из цинковых белил был разработан в ходе выполнения диссертационной работы и запатентован (*П2*). В начале цинковые белила были диспергированы в 25 % водном растворе аммиака ГОСТ 3760–79 при помощи ультразвуковой ванны **УЗВ-2,8** (Сапфир, Россия). В результате взаимодействия аммиака и гидроксидов цинка образовалась водорастворимая комплексная соль цинка, отделение которой осуществлялось путем диспергирования порошка при помощи центрифуги **Frontier FC5706 230V** (Ohaus, США). Нужной фотокаталитической активностью обладали частицы, размер которых не превышал 200 нм. Разделение частиц по фракциям осуществлялось путем центрифугирования водной суспензии порошка цинковых белил, обработанных аммиаком. Центрифугирование осуществлялось при скорости вращения 6000 об/мин в течение 5 минут. Частицы, размер которых превышал 200 нм, выпадали на дно центрифугируемого сосуда, при этом мелкая фракция

находилась в сосуде в виде водной суспензии. На Рис. 27 показаны изображения порошка цинковых белил (Рис. 27а) и активной фракции частиц оксида цинка (Рис. 27б), полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии. На Рисунке видно, что гидроксид цинка представлен в порошке цинковых белил в виде аморфной фазы, состоящей из частиц с формой, близкой к сферической, размером около 20 нм. После обработки аммиаком этой фазы не было обнаружено.

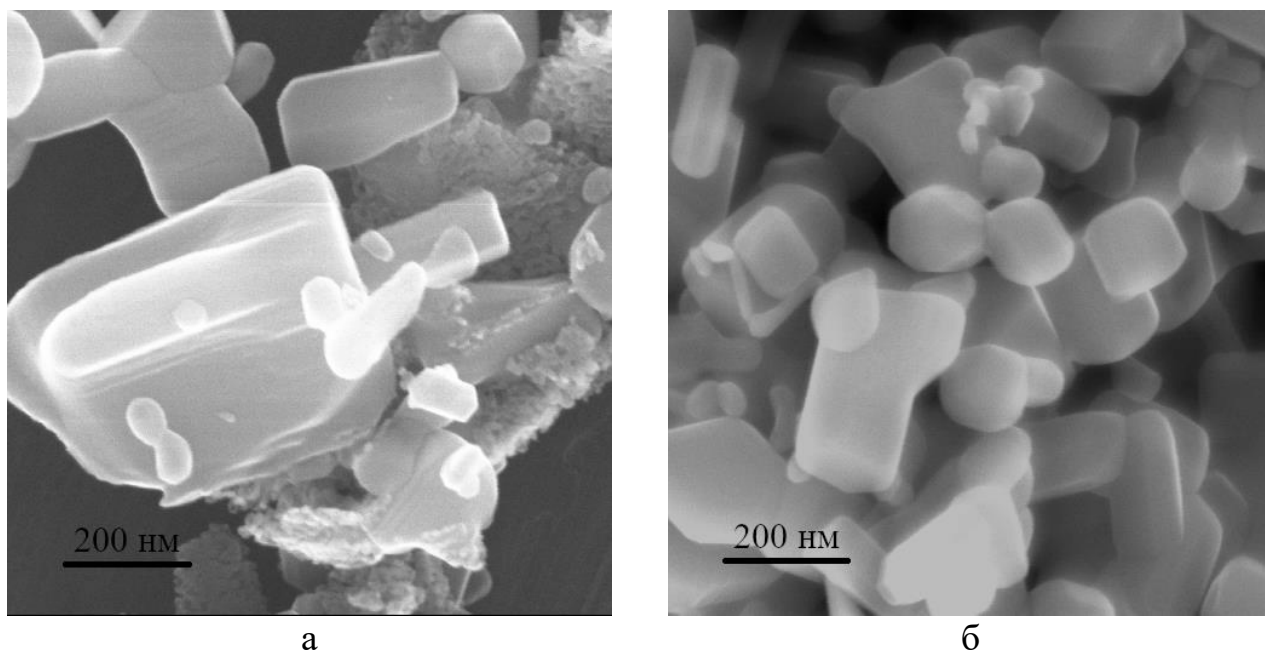


Рис. 27 – Изображения, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии. (а) Порошок цинковых белил, (б) активная фракция частиц оксида цинка

Фотокаталитическая активность частиц цинковых белил и выделенной активной фракции частиц оксида цинка была изучена под действием электромагнитного излучения видимой области спектра, результаты испытаний представлены на Рис. 28. Из представленных данных видно, что порошок, не подвергнутый обработке аммиаком и разделению на фракции путем центрифугирования, не проявил активности при условии облучения фотонами с длиной волны 410 нм. Константа скорости фотокаталитического окисления фенола в присутствии частиц активной фракции составила $0,033 \text{ час}^{-1}$, окисление представляло собой реакцию первого порядка.

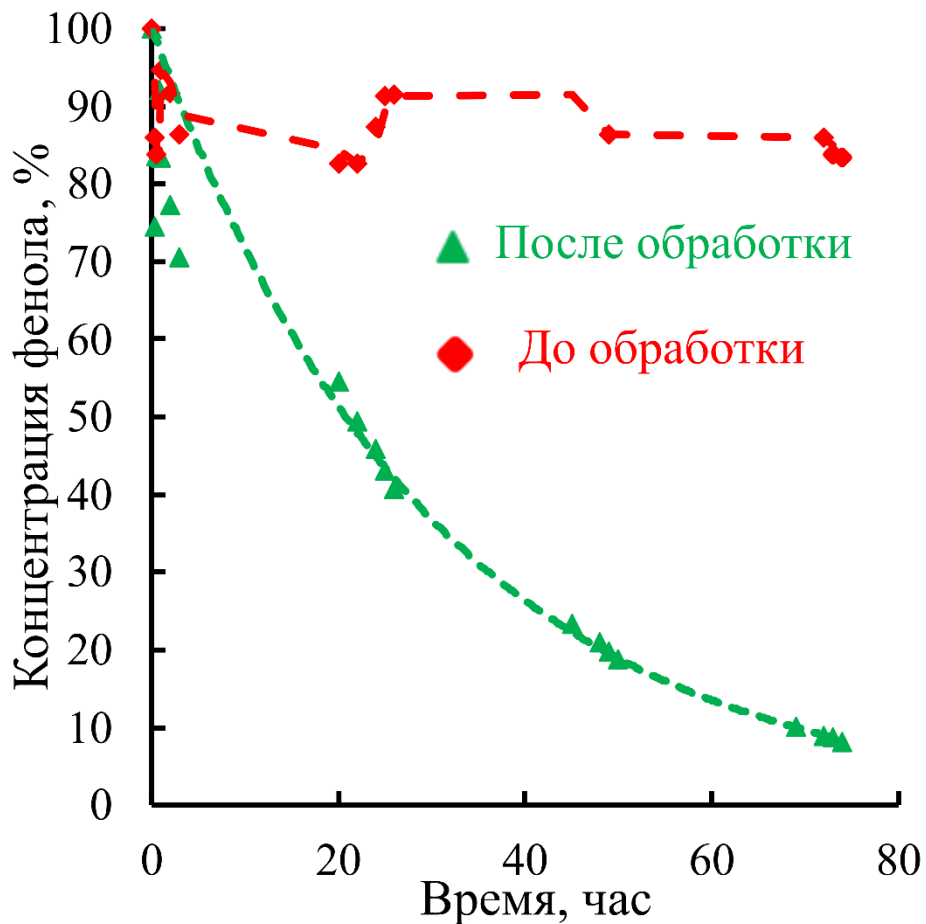


Рис. 28 – Результаты фотокаталитических испытаний порошка оксида цинка, произведенного в соответствии с ГОСТ 10262–73

Порошок цинковых белил продемонстрировал высокую фотокаталитическую активность окисления фенола в сточной воде АО «Новокуйбышевский нефтеперерабатывающий завод» ПАО «НК «Роснефть» под действием электромагнитного излучения ультрафиолетовой области спектра. Перспективы применения полученных материалов в технологии промышленной очистки сточных воды описаны в работе *K15*.

5.3. Антибактериальные свойства полученных наночастиц серебра

В рамках диссертационной работы были дополнительно исследованы антибактериальные свойства наночастиц серебра, синтезированных для увеличения скорости фотокатализа. Результаты исследований были опубликованы в работе *A4*. Антибактериальные свойства были исследованы путем наблюдения за поведением одноклеточных прокариотических микроорганизмов кишечной палочки *E.coli*. Культура *E.coli* была выращена при температуре 37 °С в жидкой питательной среде, состав которой содержал гидролизат бычей сыворотки. Готовые клетки были собраны путем центрифугирования и суспендированы в воде. Водная суспензия клеток в объеме 0,95 мл перемешивалась с 0,05 мл суспензии наночастиц серебра. Полученная суспензия после разбавления водой в десять раз наносилась на слой агар-агара в стеклянной чашке Петри. Колонии микроорганизмов развивались при температуре 37 °С. Результаты исследований представлены на Рис. 29. На графике видно, что наночастицы серебра, диспергированные в воде в концентрации 0,1 ммоль/л подавляют рост микроорганизмов в течение 48 часов.

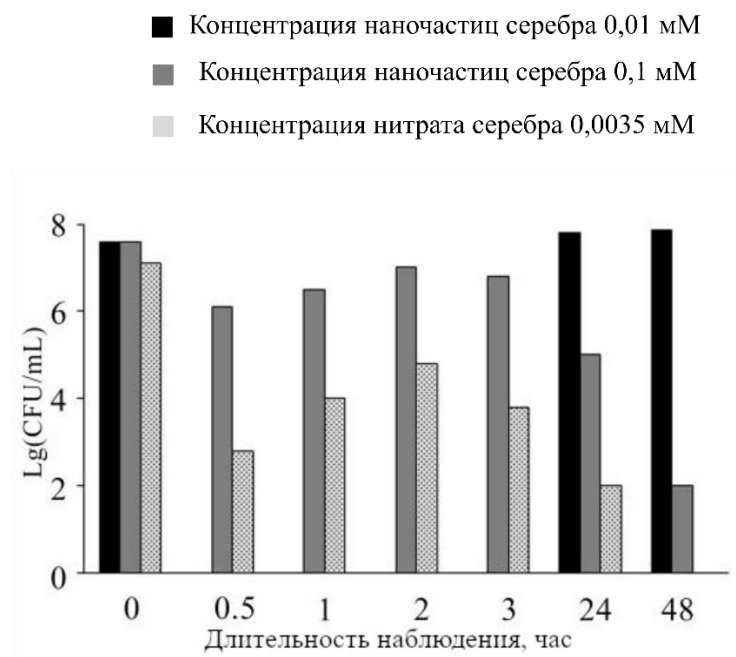


Рис. 29 – Результаты исследований антибактериальных свойств наночастиц серебра

Заключение к Главе 5

Полученные в ходе выполнения работы функциональные материалы были испытаны в ходе фотокаталитического окисления, протекавшего под действием солнечной радиации. Полученные частицы, диспергированные в водном растворе фенола, проявили высокую активность при облучении солнечным светом.

Эффект фотокаталитического окисления фенола проявили не только частицы, полученные в ходе выполнения представленной работы, но и частицы оксида цинка, производимые массово в соответствии с ГОСТ 3760–79. Порошки, выпускаемые по данной методике, содержат в себе фракцию частиц оксида цинка, проявляющую фотокаталитическую активность под действием облучения фотонами видимой области спектра. В данной работе описана методика извлечения такой фракции из партии порошка оксида цинка массового производства. Методика защищена патентом.

Дополнительно изучены антибактериальные свойства наночастиц серебра, использованные для интенсификации фотокаталитического процесса. Выявлена высокая антибактериальная активность наночастиц серебра, позволяющая дополнительно дезинфицировать очищаемые сточные воды в случае их совместного использования вместе с фотокатализаторами.

Заключение к диссертации

Представленные результаты исследований фотокаталитических свойств оксида цинка могут лечь в основу создания промышленной технологии очистки сточных вод от фенола. Фотокатализ осуществляется при комнатной температуре, что дает ему преимущество с точки зрения себестоимости перед очисткой, осуществляемой в горячей воде. Так например, в работе [98] показана технология очистки воды от фенола в автоклаве при температуре от 150 °С до 180 °С и давлении от 0,3 МПа до 1,5 МПа. Окисление фенола до образования углекислого газа в ходе Фентон-процесса [99] осуществляется при 140 °С. Фотокаталитическая технология не оставляет побочных продуктов. Данная особенность дает фотокатализу важное преимущество перед сорбционным методом очистки, где функцию сорбента может выполнять рисовая солома [100], цеолиты [101], глина [102] и др. Фотокатализ позволяет осуществлять эффективную очистку воды при $\text{pH}=7,00$ и не требует использования материалов, стойких в агрессивных условиях. В работе [102] показано, как количество сорбированного глиной фенола достигает максимального значения в кислой среде при $\text{pH}=2,00$. Озонирование воды, содержащей фенол, способствует снижению pH до значения 2,75 [103]. Фотокатализ предназначен для осуществления очистки сточной воды, содержащей фенол в концентрации менее 1 мг/л, что позволяет достигать значений предельно допустимой концентрации. В работе [104] описана методика ультразвуковой очистки воды от фенола в присутствии наночастиц диоксида титана, где сходная концентрация фенола составила 100 мг/л, а очистка позволила снизить ее лишь до 11 мг/л. Приведенные доводы позволяют рекомендовать полученные нано- и микрочастицы оксида цинка для реализации финальной очистки сточных вод от фенола с целью достижения значения предельно допустимой концентрации, равного 0,001 мг/л, в соответствие с ГН 2.1.5.689-98 [105].

Фотокаталитическая технология, основанная на использовании нано- и микрочастиц оксида цинка, может быть рекомендована для очистки сточных вод предприятий химической и нефтехимической промышленности. Например, фенол

образуется в больших количествах на производстве фенольных смол [106], фенол-эпоксидных смол [107], пестицидов [108], капролактама [109], содержится в сточных водах предприятий деревообработки [110], нефтепереработки [111].

Выводы

1. Нано- и микропластинки оксида цинка с высокой плотностью дислокаций $\sim 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и кислородными вакансиями формируются в жидкой среде в ходе химической реакции взаимодействия хлорида цинка и гидроксида калия, протекающей при высокой скорости. Высокая скорость формирования пластинок обусловлена рядом факторов, таких как: высокое молярное отношение щелочи к прекурсор (15 к 1), и оптимальный состав жидкой среды: 25 % водного раствора этиленгликоля.

2. Структурные трансформации нано- и микропластинок оксида цинка с высокой плотностью дислокаций $\sim 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и кислородными вакансиями происходят в ходе отжига при $650 \text{ }^\circ\text{C}$ вследствие внутренних процессов взаимодействия кислородных вакансий и с дислокациями, что приводит к образованию дефектного комплекса: дислокация с атмосферой кислородных вакансий.

3. Нано- и микропластинки оксида цинка проявляют фотокаталитическую активность под действием электромагнитного излучения видимой области спектра вследствие поглощения фотонов с длиной волны 410–420 нм кислородными вакансиями, расположенными вблизи дислокаций, обладающих краевой компонентой, и транспортировке фотоэлектронов к поверхности кристалла вдоль линии дислокации.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке федерального проекта «Передовые инженерные школы»

Список сокращений

AgNPs Серебряные наночастицы

БЭТ метод Брунаэра-Эммета-Теллета

ДСК Дифференциальная сканирующая калориметрия

ОКР Область когерентного рассеяния

ПДК Предельно-допустимая концентрация

ПДМС Полидиметилсилоксан

СВС Самовоспламеняющийся высокотемпературный синтез

ИК Инфракрасный диапазон электромагнитного излучения

ХЧ Химический чистый

ЧДА Чисты для анализа

Словарь терминов

амфотерность: способность вещества проявлять как щелочные, так и кислотные свойства

атмосфера Коттрелла: скопление точечных дефектов вблизи дислокации

безизлучательная рекомбинация: рекомбинация электрона и дырки без выделения энергии в виде электромагнитного излучения

вискер: одномерный нанообъект

единичное направление: не кристаллографическое направление

излучательная рекомбинация: рекомбинация электрона и дырки с выделением энергии в виде электромагнитного излучения

локализованный плазмон-поляритон: коллективные колебания электронов проводимости в металлических наночастицах

метиленовый синий: красящее вещество, представляющее собой темно-зеленые кристаллы

мицеллярный раствор: раствор, содержащий мицеллы, ассоциаты дифильных молекул.

облако Дебая-Хюккеля: скопление точечных заряженных дефектов вокруг дислокации

поверхностно-активное вещество: вещество, повышающее поверхностное натяжение на границе раздела фаз

прокариотический микроорганизм: одноклеточный микроорганизм, не обладающий клеточным ядром и другими мембранными органеллами

фотокатализ: изменение скорости или инициирование химической реакции в присутствии полупроводника

ширина запрещенной зоны: физическая величина, численно равная энергии, которую необходимо передать валентному электрону полупроводника для перемещения в зону проводимости

экстракция: процесс извлечения вещества из раствора при помощи растворителя (экстрагента), не смешивающегося с раствором

эмульсия: дисперсная система, образованная взаимно нерастворимым жидкостями

Список литературы

1. High-pressure X-ray investigation of zincite ZnO single crystals using diamond anvils with an improved shape / [Sowa H. et al.] // *Journal of Applied Crystallography*. – 2006. – Vol. 38, no. 2. – P. 169–175.
2. u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction / [Kisi E. H. et al.] // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*. – 1989. – Vol. 45, no. 12. – P. 1867–1870.
3. Energy Bands of Hexagonal II-VI Semiconductors / [Rössler U.] // *Physical Review*. – 1969. – Vol. 184, no. 3. – P. 733–738.
4. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology / [Morkoç H. and Özgür Ü.] // Weinheim: Wiley-VCH. – 2009 – P. 477.
5. Anomalous Behavior of the Shear-Sound Velocity under Pressure for Polycrystalline ZnO / [Soga N. and Anderson O. L.] // *Journal of Applied Physics*. – 1967. – Vol. 38, no. 7. – P. 2985–2988.
6. Acoustic investigation of the elastic properties of ZnO films / [Carlotti G. et al.] // *Applied Physics Letters*. – 1987. – Vol. 51, no. 23. – P. 1889–1891.
7. Elastic Moduli of Single-Crystal Zinc Oxide / [Bateman T. B.] // *Journal of Applied Physics*. – 1962. – Vol. 33, no. 11. – P. 3309–3312.
8. Pressure-induced softening of shear modes in ZnO / [Decremps F. et al.] // *Physical Review B*. – 2001. – Vol. 63, no. 22. – P. 224105-1–224105-5.
9. A comprehensive review of ZnO materials and devices / [Özgür Ü. et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 98, no. 4. – P. 041301-1–041301-103.
10. Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO / [Dal Corso A. et al.] // *Physical Review B*. – 1994. – Vol. 50, no. 15. – P. 10715–10721.

11. Conductivity and Hall Effect of ZnO at Low Temperatures / [Harrison S. E. et al.] // *Physical Review*. – 1954. – Vol. 93, no. 1 – P. 52–62.

12. Non-linear current–voltage characteristics related to native defects in SrTiO₃ and ZnO bicrystals / [Sato Y. et al.] // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 1954. – Vol. 4, no. 6. – P. 605–611.

13. Electrical properties of bulk ZnO / [Look D. C. et al.] // *Solid State Communications* 1998. – Vol. 105, no. 6. – P. 399–401.

14. Zinc oxide surfaces and interfaces: electronic structure and dynamics of excited states / [Deinert J-C.] // Thesis. Berlin: Technische Universität Berlin. – 2016, P. 194.

15. Excitonic structure and absorption coefficient measurements of ZnO single crystal epitaxial films deposited by pulsed laser deposition / [Sato Y. et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 85, no. 11. – P. 7884–7887.

16. Патент № 2446551 С1 Российская Федерация, МПК H02N 2/18 (2006.01). Пьезоэлектрический генератор: 2010142534/07 : заявл. 18.10.2010 : опубл. 27.03.2012 / Белоногов О. Б., Белоногов Д. О.; заявители Белоногов О. Б., Белоногов Д. О. – 8 С.

17. Патент № 2555499 С1 Российская Федерация, МПК H01L 21/20 (2006.01), B82B 3/00 (2006.01). Способ изготовления датчика вакуума с трехмерной пористой наноструктурой и датчик вакуума на его основе: 2014108262/28 : заявл. 04.03.2014 : опубл. 10.07.2015 / Аверин И. А., Игошина С. Е., Карманов А. А., Пронин И. А.; заявитель Пензенский Государственный Университет. – 11 С.

18. Detection of combustible gases by means of a ZnO-on-Si surface acoustic wave (SAW) delay line / [Anisimkin V. I. et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1995. – Vol. 86, no. 24. – P. 197–201.

19. Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods / [Wang H. T. et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Vol. 136, no. 3. – P. 243503-1–243503-3.
20. Hydrogen sensors based on ZnO nanoparticles / [Rout C. S. et al.] // *Solid State Communications*. – 2006. – Vol. 86, no. 24. – P. 136–138.
21. Gate-refreshable nanowire chemical sensors / [Fan Z. and Lu J. G.] // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Vol. 86, no. 12 – P. 123510-1–123510-3.
22. Zinc oxide as an ozone sensor / [Martins R. et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – Vol. 96, no. 3 – P. 1398–1408.
23. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst / [Chakrabarti S. and Dutta B.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2004. – Vol. 112, no. 3 – P. 269–278.
24. Enhanced photocatalytic degradation of harmful dye and phenyl hydrazine chemical sensing using ZnO nanourchins / [Umar A. et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – Vol. 262 – P. 588–596.
25. Controllable electrodeposition of ZnO nanorod arrays on flexible stainless steel mesh substrate for photocatalytic degradation of Rhodamine B / [Zhang Lu. H. and Guo M.] // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 317 – P. 672–681.
26. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces / [Wöll C.] // *Progress in Surface Science*. – 2007. – Vol. 82, no. 2-3. – P. 55–120.
27. On the possible bound states of electrons on a crystal surface / [Tamm I. E.] // *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*. – 1932. – Vol. 1 – P. 733–735.
28. On the surface states associated with a periodic potential / [Shockley W.] // *Physical Review*. – 1939. – Vol. 56, no. 4. – P. 317–323.

29. Intrinsic *n*-type versus *p*-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO / [Zhang S. B. et al.] // Physical Review. – 2001. – Vol. 63, no. 7. – P. 075205-1–075205-7.

30. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / [Konh W. and Sham L. J.] // Physical Review. – 2001. – Vol. 140, no. 4A. – P. A1133–A1138.

31. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor / [Janotti A. and Walle C. G. V. de] // Reports on Progress in Physics. – 2009. – Vol. 72, no. 12. – P. 126501-1–126501-29.

32. The influence of annealing temperature on the slip plane activity and optical properties of nanostructured ZnO films / [Soleimani V. and Aghdaee S. R.] // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 258, no. 4. – P. 1495–1504.

33. High-electron-mobility ZnO epilayers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy / [Miyamoto K. et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2004. – Vol. 265, no. 1–2. – P. 34–40.

34. Физика полупроводников / [Бонч-Бруевич В. Л. и Калашников С. Г.] // Москва: «Наука». – 1977 – С. 672.

35. Современная кристаллография (Под редакцией Вайнштейна Б. К. Четырех томах). Том 2 / [Вайнштейн Б. К. и др.] // Москва: «Наука». – 1979 – С. 360.

36. Теория дислокаций (Перевод с английского под редакцией Э. М. Нагорного и Ю. А. Осипяна) / [Хирт Дж. и Лоте И.] // Москва: «Атомиздат». – 1972 – С. 600.

37. Дефекты кристаллического строения металлов / [Новиков И. И.] // Москва: «Металлургия». – 1983 – С. 232.

38. Современная кристаллография (Под редакцией Вайнштейна Б. К. Четырех томах). Том 4 / [Шувалов Л. А. и др.] // Москва: «Наука». – 1981 – С. 496.
39. Light emission due to dislocations in wurtzite ZnO bulk single crystals freshly introduced by plastic deformation / [Ohno Y. et al.] // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 92, no. 1. – P. 011922-1–011922-3.
40. Native point defects in ZnO / [Janotti A. and Walle C. G. V. de] // Physical Review B. – 2007. – Vol. 76, no. 16. – P. 165202-1–165202-22.
41. Optical properties of dislocations in wurtzite ZnO single crystals introduced at elevated temperatures / [Ohno Y. et al.] // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 104, no. 7. – P. 073515-1–073515-6.
42. Effect of annealing on ZnO thin films grown on quartz substrate by RF magnetron sputtering / [Kumar G. A. et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2012. – Vol. 365. – P. 012031-1–012031-5.
43. Введение в гетерогенный фотокатализ / [Артемьев Ю. М. и Рябчук В. К.] // Санкт-Петербург: «Издательство Санкт-Петербургского Университета». – 1999 – С. 303.
44. Гетерогенный катализ / [Крылов О.В.] // Москва: «Академкнига». – 2004 – С. 679.
45. Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology / [Parmon V.N.] // Catalysis Today. – 1997. – Vol. 39, no. 3. – P. 137–144.
46. Application of polydimethylsiloxane in photocatalyst composite materials: A review / [Sosnin I. M. et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2021. – Vol. 158. – P. 104781-1–104781-8.
47. Photocatalytic properties of oxides / [Marham S. C.] // Journal of Chemical Education. – 1955. – Vol. 32, no. 10. – P. 540–543.

48. Fine tuning of the face orientation of ZnO crystals to optimize their photocatalytic activity / [Jang E. S. et al.] // *Advanced Materials*. – 2006. – Vol. 18, no. 24. – P. 3309–3312.

49. Self-assembly prismatic aggregates formed during the calcination of ZnO powders: In situ monitoring by ETA technique and their photocatalytic properties / [Li D. et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 289, no. 2. – P. 472–478.

50. Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity / [Mclaren A. et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131, no. 35. – P. 12540–12541.

51. Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods / [Zhang X. et al.] // *Scientific Reports*. – 2014. – Vol. 4. – P. 4596-1–4596-8.

52. First-principles study of electronic structures and photocatalytic activity of low-Miller-index surfaces of ZnO / [Zhang H. et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 113, no. 3. – P. 034903-1–034903-8.

53. Fabrication of pit-structured ZnO nanorods and their enhanced photocatalytic performance / [Wu D. et al.] // *RSC Advances*. – 2013. – Vol. 3, no. 43. – P. 20054–20059.

54. ZnO hierarchical micro/nanoarchitectures: solvothermal synthesis and structurally enhanced photocatalytic performance / [Lu F. et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2008. – Vol. 18, no. 7. – P. 1047–1056.

55. Defect engineered visible light active ZnO nanorods for photocatalytic treatment of water / [Bora T. et al.] // *Catalysis Today*. – 2017. – Vol. 284. – P. 11–18.

56. Crystal splitting and enhanced photocatalytic behavior of TiO₂ rutile nano-belts induced by dislocations / [Cha S. I. et al.] // *Nanoscale*. – 2013. – Vol. 5, no. 2. – P. 753–758.

57. ZnO with different morphologies synthesized by solvothermal methods for enhanced photocatalytic activity / [Xu L. et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2009. – Vol. 21, no. 13. – P. 2875–2885.

58. Shape-dependent charge transfers in crystalline ZnO photocatalysts: rods versus plates / [Jeong H. W. et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118, no. 37. – P. 21331–21338.

59. Controlled defects of zinc oxide nanorods for efficient visible light photocatalytic degradation of phenol / [Al-Sabahi J. et al.] // *Materials*. – 2016. – Vol. 9, no. 4. – P. 238-1–238-10.

60. Template-free solvothermal synthesis of ZnO nanoparticles with controllable size and their size-dependent optical properties / [Lian J. et al.] // *Materials Letters*. – 2012. – Vol. 66, no. 1. – P. 318–320.

61. Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method / [Chieng B. W. et al.] // *Materials Letters*. – 2012. – Vol. 73. – P. 78–82.

62. Morphology–function relationship of ZnO: polar planes, oxygen vacancies, and activity / [Li G. R. et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Vol. 112, no. 31. – P. 11859–11864.

63. Controllable growth of “multi-level tower” ZnO for biodiesel production / [Liu F. and Zhang Y.] // *Ceramics International*. – 2011. – Vol. 37, no. 8. – P. 3193–3202.

64. Facile template-free hydrothermal synthesis and microstrain measurement of ZnO nanorods / [Motevalizadeh L. et al.] // *Bulletin of Materials Science*. – 2014. – Vol. 37, no. 3. – P. 397–405.

65. Photoelectrochemical properties of nano- to microstructured ZnO electrodes / [Keis K. et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2001. – Vol. 148, no. 2. – P. A149 – A155.

66. Механизм формирования ZnO в гидротермальных условиях из гидроксосоединений цинка с различной химической предысторией / [Шапореев А. С. И др.] // Журнал неорганической химии. – 2007. – Том 52, № 12. – P. 1925–1931.

67. Synthesis of ZnO sols by low-temperature heating of ethylene glycol solution and control of their photoluminescence with addition of glucose / [Uekawa N. et al.] // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2013. – Vol. 121, no. 1409. – P. 62–67.

68. Surfactant free, simple, morphological and defect engineered ZnO nanocatalyst: Effective study on sunlight driven and reusable photocatalytic properties / [Ranjith K. S. et al.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2016. – Vol. 329. – P. 35–45.

69. Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: a detailed spectroscopic study / [Bahnemann D. W. et al.] // Journal of Physical Chemistry. – 1987. – Vol. 91, no. 14. – P. 3789–3798.

70. Uniform particles of zinc oxide of different morphologies / [Chittofrati A. and Matijević E.] // Colloids and Surfaces. – 1987. – Vol. 48. – P. 65–78.

71. Oxygen deficient ZnO_{1-x} nanosheets with high visible light photocatalytic activity / [Guo H-L. et al.] // Nanoscale. – 2015. – Vol. 7, no. 16. – P. 7216–7223.

72. Facile synthesis of face oriented ZnO crystals: tunable polar facets and shape induced enhanced photocatalytic performance / [Boppella R. et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117, no. 9. – P. 4597–4605.

73. Study on photocatalyst zinc oxide annealed at different temperatures for photodegradation of eosin Y dye / [Sharma N. et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Vol. 695. – P. 270–279.

74. Effect of water content in ethylene glycol solvent on the size of ZnO nanoparticles prepared using microwave solvothermal synthesis / [Wojnarowicz J. et al.] // Journal of Nanomaterials. – 2016. – Vol. 2016. – P. 1–15.

75. Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios / [Cheng B. and Samulski E. T.] // *Chemical Communications*. – 2004. – no. 8. – P. 986–987.

76. Effect of alkali metal hydroxide on formation processes of zinc oxide crystallites from aqueous solutions containing $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ / [Uekawa N. et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2004. – Vol. 6, no. 2. – P. 442–446.

77. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide hollow spheres / [Yu J. and Yu X.] // *Environmental Science & Technology*. – 2008. – Vol. 42, no. 13. – P. 4902–4907.

78. Sol–gel growth of hexagonal faceted ZnO prism quantum dots with polar surfaces for enhanced photocatalytic activity / [Zhang L. et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2010. – Vol. 2, no. 6. – P. 1769–1773.

79. Synthesis and characterization of crystalline hexagonal bipods of zinc oxide / [Bitenc M. and Crnjak Orel Z.] // *Materials Research Bulletin*. – 2009. – Vol. 44, no. 2. – P. 381–387.

80. Correlation between morphology and defect luminescence in precipitated ZnO nanorod powders / [Bitenc M. et al.] // *Crystal Growth & Design*. – 2009. – Vol. 9, no. 2. – P. 997–1001.

81. Controlled morphologies and optical properties of ZnO films and their photocatalytic activities / [Duan J. et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509, no. 37. – P. 9255–9263.

82. Grain boundary engineering in electrospun ZnO nanostructures as promising photocatalysts / [Senthamizhan A. et al.] // *CrystEngComm*. – 2016. – Vol. 18, no. 34. – P. 6341–6351.

83. Photo-degradation of organic dye by zinc oxide nanosystems with special defect structure: Effect of the morphology and annealing temperature / [Shidpour R. et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 472. – P. 198–204.

84. Controlled growth of ZnO by adding H₂O / [Wang H. et al.] // *CrystEngComm*. – 2005. – Vol. 277, no. 1–4. – P. 372–377.

85. Органическая химия. Том 2 / [Травень В. Ф.] // Москва: «Академкнига». – 2004 – С. 582.

86. Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles / [Hu Z. et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – Vol. 263, no. 2. – P. 454–460.

87. Ethylene glycol assisted hydrothermal synthesis of flower like ZnO architectures / [Ashoka S. et al.] // *Materials Letters*. – 2009. – Vol. 63, no. 11. – P. 873–876.

88. Luminescence and photocatalytic activity of ZnO nanocrystals: correlation between structure and property / [Zheng Y. et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2009. – Vol. 46, no. 16. – P. 6675–6682.

89. Plasmonic photocatalysis / [Zheng X. et al.] // *Reports on Progress in Physics*. – 2009. – Vol. 76, no. 4. – P. 046401-1–046401-41.

90. Plasmonic photocatalysts: harvesting visible light with noble metal nanoparticles / [Wang P. et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – Vol. 14, no. 28. – P. 9813-1–9813-16.

91. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy / [Linic S. et al.] // *Nature Materials*. – 2011. – Vol. 10, no. 12. – P. 911–921.

92. Plasmonic properties of silver nanoparticles on two substrates / [Chen F. and Johnston R. L.] // *Plasmonics*. – 2009. – Vol. 4, no. 2. – P. 147–152.

93. Green synthesis of silver nanoparticles aimed at improving theranostics / [Vedelago J. et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2018. – Vol. 146. – P. 55–67.
94. Impact of ZnO and ZnO/Ag nanoparticles on the photocatalytic activity of photopolymerized films / [Podasca V. E. et al.] // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2016.
95. The effect of silver oxidation on the photocatalytic activity of Ag/ZnO hybrid plasmonic/metal-oxide nanostructures under visible light and in the dark / [Ziashahabi A. E. et al.] // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9, no. 1. – P. 11839.
96. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах [Кривоглаз М. А.] // Киев: «Наукова думка». – 1983 – С. 408.
97. Accuracy in powder diffraction II. NICST special publication 846 / [Prince E. and Stalick J. K.] // *National Institute of Standards and Technology*. – 1992.
98. Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted phenols / [Joglekar H. S. et al.] // *Water Research*. – 1991. – Vol. 25, no. 2. – P. 135–145.
99. Phenol removal through chemical oxidation using Fenton reagent / [Yavuz Y. et al.] // *Chemical Engineering & Technology*. – 2007. – Vol. 30, no. 5. – P. 583–586.
100. Removal of phenol from aqueous solution using rice straw as adsorbent / [Sarker N. and Fakhruddin A. N. M.] // *Applied Water Science*. – 2017. – Vol. 7, no. 3. – P. 1459–1465.
101. Removal of phenol from water by adsorption using zeolites / [Khalid M. et al.] // *Chemical Engineering & Technology*. – 2004. – Vol. 43, no. 17. – P. 5275–5280.
102. Removal of phenol from aqueous solutions by sorption on low cost clay / [Nayak P. S. and Singh B. K.] // *Desalination*. – 2007. – Vol. 207, no. 1. – P. 71–79.
103. Catalytic ozonation of phenol in water with natural brucite and magnesite / [He K. et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – Vol. 159, no. 2. – P. 587–592.

104. Kinetics of ultrasonic degradation of phenol in the presence of TiO₂ particles / [Kubo M. et al.] // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2005. – Vol. 12, no. 4. – P. 263–269.
105. ГН 2.1.5.689–98 ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования / Минздрав России. – 1998
106. Phenolic resins: A century of progress / [Pilato L.] // Berlin: Springer Heidelberg. – 2010. – P. 477.
107. Adhesives and coatings based on phenolic/epoxy resins / [Kubo M. et al.] // *Polymers for Advanced Technologies*. – 1999. – Vol. 10, no. 4. – P. 223–228.
108. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards / [Aktar M. W. et al.] // *Interdisciplinary toxicology*. – 2009. – P. 1–12.
109. Progress of ε-caprolactam manufacturing method / [Yamane H. and Masaki M.] // *Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan*. – 1977. – Vol. 35, no. 11. – P. 926–934.
110. Liquefaction of wood in the presence of phenol using sodium hydroxide as a catalyst and some of its characterizations / [Maldas D. and Shiraishi N.] // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 1996. – Vol. 35, no. 6. – P. 917–933.
111. Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon / [El-Naas M. H. et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol. 162, no. 3. – P. 997–1005.

Публикации по теме работы

Публикации в научных изданиях, входящих в международные системы цитирования Scopus/Web of Science/РИНЦ:

A1. **Sosnin I.M.** ZnO photocatalyst active in the visible light / Sosnin I.M., Romanov, A.E., Vikarchuk, A.A. // **Solid State Technology**. – 2020. – Vol. 63. – Pp. 2651-2663 (Q4, IF=0.1)

A2. **Sosnin I.M.** Aqueous solution synthesis and size control of acid-resistant β - Ga_2O_3 microparticles / Sosnin I.M., Sokura L.A., Dorogov M.V., Smirnova I.G., Romanov A.E. // **Materials Letters**. – 2023. – Vol. 335. – p. 133758 (Q2, IF=3.574)

A3. **Sosnin I.M.** CuO nanowhiskers-based photocatalysts for wastewater treatment / Kozlov A.Yu., Dorogov, M.V., Chirkunova, N.V., Sosnin, I.M., Vikarchuk, A.A., Romanov, A.E. // **Nano Hybrids and Composites**. – 2017. – Vol. 13. – Pp. 183–189. (Q3, IF=0.3)

A4. **Sosnin I.M.** Transparent ZnO-coated polydimethylsiloxane-based material for photocatalytic purification applications / Sosnin I.M., Vlassov S., Akimov E.G., Agenkov V.I., Dorogin L.V. // **Journal of Coatings Technology and Research**. – 2019. – Vol. 17. – Pp. 573–579. (Q2, IF=1.6)

A5. **Sosnin I.M.** An intervention of silver from nanoparticles in murine copper turnover / Rozhkova N.A., Sosnin I.M., Orlov Yu.A., Sankova T.P., Ilyechova E.Yu., Shafeev M.R., P.S., Puchkova L.V., Romanov A.E. // **Materials Physics and Mechanics**. – 2016. – Vol. 29. – № 2. – Pp. 172-179. (Q3, IF=0.6)

A6. **Sosnin I.M.** Electrical and optical properties of transparent conducting ZnO:Al/AgNP multilayer films / Shirshneva-Vaschenko E.V., Sosnin I.M., Nuryev R.K., Gladskikh I.A., Liashenko T.G., Bougrov V.E., Romanov A.E. // **Materials Physics and Mechanics**. – 2016. – Vol. 29. – № 2. – Pp. 145-149. (Q3, IF=0.6)

A7. **Sosnin I.M.** Structural-Dependent Photocatalytic Properties of Zinc Oxide/ Sosnin I.M. // **Reviews on Advanced Materials and Technologies**. – 2021. – Vol. 3. – Pp. 13-18 (ПИИЦ)

A8. **Sosnin I.M.** The solution combustion synthesis of ZnO powder for the photodegradation of phenol / Amosov A.P., Novikov V.A., Kachkin E.M., Kryukov N.A., Titov A.A., Sosnin I.M., Merson D.L. // **Ceramics**. – 2022. – Vol. 5. – Pp. 928–946. (Q2, CS=2.6)

A9. **Sosnin I.M.** Application of polydimethylsiloxane in photocatalyst composite materials: a review / Sosnin I.M., Vlassov S., Dorogin L.V. // **Reactive and Functional Polymers.** – 2021. – Vol. 158. – p. 104781 (Q1, IF=3.3)

Патенты:

П1. **Соснин И.М.** Способ получения фотокатализатора на основе оксида цинка / Викарчук А.А., Малкин В.С., Соснин И.М., Белько В.Л. // **RU 2 678 983 C1.** Опубликовано 25.04.2018 Бюл. №4. – С. 11.

П2. **Соснин И.М.** Способ получения фотокатализатора из порошка оксида цинка массового производства / Соснин И.М., Викарчук А.А., Малкин В.С. // **RU 2 733 474 C1.** Опубликовано 01.10.2020 Бюл. №28. – С. 10.

Материалы конференций:

К1. **Соснин И.М.** Модифицированные нанобъекты оксида цинка, предназначенные для фотокаталитической доочистки сточных вод под действием видимого света / Соснин И.М., Улесова Д.А., Викарчук А.А., Романов А.Е. // **Материалы VIII Международной школы «Физическое материаловедение»,** издательство Тольяттинского Государственного Университета, Тольятти, Россия. – 2017. – С. 51–52

К2. **Соснин И.М.** Влияние неравновесной дислокационной структуры оксида цинка на его фотокаталитическую активность / Соснин И.М., Романов А.Е. Викарчук А.А. // **Материалы VIII Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов»,** издательство Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», Москва, Россия. – 2019. – С. 205

К3. **Соснин И.М.** Химический синтез фотокаталитически активных дисперсных частиц β -Ga₂O₃ / Соснин И.М., Романов А.Е. // **Материалы XI Конгресса молодых ученых, электронное издание, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия.** – 2022

К4. **Соснин И.М.** Золь-гель синтез дисперсных частиц оксида галлия, осуществляемый в водно-спиртовых растворах / Соснин И.М., Романов А.Е. //

Материалы XII Конгресса молодых ученых, электронное издание, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия. – 2023

K5. Соснин И.М. Фотокаталитические свойства кислотостойких дисперсных частиц β - Ga_2O_3 / Соснин И.М., Романов А.Е. // **Материалы 51ой Научной и учебно-методической конференции Университета ИТМО, электронное издание, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия. – 2022**

K6. Соснин И.М. Химический синтез кислотостойких дисперсных частиц β - Ga_2O_3 , предназначенных для фотокаталитического применения/ Соснин И.М., Романов А.Е. // **Материалы 52ой Научной и учебно-методической конференции Университета ИТМО, электронное издание, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия. – 2023**

K7. Соснин И.М. Серебряные наночастицы, полученные в процессе химического восстановления / Соснин И.М., Викарчук А.А., Тюрков М.Н., Романов А.Е. // **Материалы Открытой школы-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы», редакционно-издательский центр Башкирского Государственного Университета, Уфа, Россия. – 2016. – С. 137 (РИНЦ)**

K8. Sosnin I.M. Comparison of silver ions and silver nanoparticles effect on E. coli and mice / I. Orlov, E. Ilicheva, I. Sosnin, N. Rozhkova, T. Sankova, D. Kirilenko, P. Babich, L. Puchkova // **Bulletin of 42nd FEBS conference, publishing house John Wiley and Sons, Jerusalem, Israel. – 2017. – p. 355 (Q1, IF=5.8)**

K9. Sosnin I.M. Photocatalytic degradation of phenol under solar light in the presence of zinc oxide nanosheets, annealed at different temperatures / Sosnin I.M., Ulesova D.A., Romanov A.E., Vikarchuk A.A // **Bulletin of III scientific-technological symposium “Catalytic hydroprocessing in oil refining”, electronic resource, Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia. – 2018. – p. 227**

K10. Соснин И.М. Влияние структурных параметров нано- и микрочастиц оксида цинка на их фотокаталитические свойства/ Соснин И.М., Романов А.Е. // **Материалы 50-ой Научной и учебно-методической конференции**

Университета ИТМО, электронное издание, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия. – 2021

К11. Соснин И.М. Фотокаталитические свойства микрочастиц оксида цинка с неоднородным расположением дислокаций / Соснин И.М. // **Материалы X Международной школы «Физическое материаловедение»,** издательство Тольяттинского Государственного Университета, Тольятти, Россия. – 2021. – С. 78–79

К12. Sosnin I.M. Physics and chemistry of solution combustion synthesis of zinc oxide nanopowder from zinc nitrate-urea reagents / Moiseev N. V., Amosov A. P., Novikov V. A., Vikarchuk A. A., Sosnin I. M. // **Bulletin of The 2d International conference on physics and chemistry of combustion and processes in extreme environments “ComPhysChem’20”,** AIP publishing, New York, USA. – 2020. – p. 020011

К13. Sosnin I.M. Transparent photocatalytic PDMS/ZnO composite for water purification / Sosnin I.M., Akimov E. G., Agenkov V. I., Dorogin L. M. // **Bulletin of The international conference “Advanced materials week”,** electronic resource, ITMO University, Saint Petersburg, Russia. – 2019. – p. 71

К14. Соснин И.М. Композитные материалы на основе полидиметилсилоксана и оксида цинка для очистки сточных вод / Акимов Е.Г., Соснин И.М., Викарчук А.А. // **Материалы IX Международной школы «Физическое материаловедение»,** издательство Тольяттинского Государственного Университета, Тольятти. – 2019. – С. 204–205

К15. Соснин И.М. Нанотехнология глубокой очистки сточных вод аэропортов от токсических загрязнений, материалы и оборудование для ее реализации / Викарчук А.А., Соснин И.М., Степанов С.В., Степанов А.С. // **Материалы 13 Международного водного форума «Вода: Экология и технология» Экватэк,** издательский дом «Орион», Москва, Россия. – 2018. – С. 18–23

Список рисунков

- РИС. 1 – СТРУКТУРА ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ОКСИДА ЦИНКА В АЛЛОТРОПНОЙ МОДИФИКАЦИИ ВЮРЦИТА..... 69
- РИС. 2 – ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА МЕХАНИЗМА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА (ADAPTED FROM [46])..... 77
- РИС. 3 – ГРАДУИРОВОЧНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФЕНОЛА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕНОЛА..... 92
- РИС. 4 – ДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ В 25% ВОДНОМ РАСТВОРЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ СИНТЕЗА 70 °С И СКОРОСТИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ 600 ОБ/МИН. (А) ПРИ УСЛОВИИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АЦЕТАТА ЦИНКА В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА, (Б) ПРИ УСЛОВИИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ХЛОРИДА ЦИНКА В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА, (В) ПРИ УСЛОВИИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АЦЕТАТА ЦИНКА В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОТЖИГОМ ПРИ 650 °С, (Г) ПРИ УСЛОВИИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ХЛОРИДА ЦИНКА В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОТЖИГОМ ПРИ 650 °С. 96
- РИС. 5 – ДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ХЛОРИДА ЦИНКА В 25% ВОДНОМ РАСТВОРЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ СИНТЕЗА 70 °С, ПРИ СКОРОСТЯХ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ (А) 600 ОБ/МИН, (Б) 1500 ОБ/МИН. 97
- РИС. 6 – ДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ХЛОРИДА ЦИНКА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ СИНТЕЗА 70 °С ПРИ СКОРОСТИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ 600 ОБ/МИН (А) В 30% ВОДНОМ РАСТВОРЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, (Б) В 40% ВОДНОМ РАСТВОРЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, (В) 30% ВОДНОМ РАСТВОРЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОТЖИГОМ ПРИ 650 °С, (Г) 40% ВОДНОМ РАСТВОРЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОТЖИГОМ ПРИ 650 °С 99
- РИС. 7 – ДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ХЛОРИДА ЦИНКА В 25% ВОДНОМ РАСТВОРЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ПРИ 70 °С ПРИ СКОРОСТИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ 600 ОБ/МИН. (А) МОЛЯРНОЕ ОТНОШЕНИЕ ЩЕЛОЧИ К ИОНАМ ЦИНКА СОСТАВИЛО 10:1, (Б) МОЛЯРНОЕ ОТНОШЕНИЕ ЩЕЛОЧИ К ИОНАМ ЦИНКА СОСТАВИЛО 15:1 100
- РИС. 8 – СТАДИИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАСТИНЧАТЫХ ЧАСТИЦ 101
- РИС. 9 – ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА. (А) ИЗОБРАЖЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ПОМОЩИ СКАНИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА, (Б) ГИСТОГРАММА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ, (В)

- СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА, (Г) СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОТОЖЖЕННЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА.. 104
- РИС. 10 – ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА В ФОРМЕ СТЕРЖНЕЙ. (А) ИЗОБРАЖЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ПОМОЩИ СКАНИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА, (Б) ГИСТОГРАММА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ, (В) СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА, (Г) СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА 105
- РИС. 11 – ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ НАНОПЛАСТИНОК ОКСИДА ЦИНКА. (А) СПЕКТР ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ДИАПАЗОНЕ ОТ 200 ДО 800 CM^{-1} , (Б) СПЕКТР ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ДИАПАЗОНЕ ОТ 3000 ДО 4000 CM^{-1} , (В) СПЕКТР УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ПОГЛОЩЕНИЯ, (Г) КРИВАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ..... 107
- РИС. 12 – ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ НАНОПЛАСТИНОК ОКСИДА ЦИНКА: ЛЕВАЯ КОЛОНКА ДАННЫЕ ДО ОТЖИГА, ПРАВАЯ – ПОСЛЕ ОТЖИГА ПРИ 650 °С. (А) РЕНТГЕНОВСКИЕ ДИФРАКТОГРАММЫ, (Б, В) ГИСТОГРАММЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО РАЗМЕРАМ, (Г, Д) ИЗОБРАЖЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ПОМОЩИ СКАНИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА 108
- РИС. 13 – ВИД ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ, ИСПОЛЬЗОВАННОЙ В РАБОТЕ ДЛЯ ИСПЫТАНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА..... 112
- РИС. 14 – ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, (А) ИЗОБРАЖЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ПОМОЩИ СКАНИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА, (Б) СПЕКТР ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА 115
- РИС. 15 – РЕЗУЛЬТАТЫ КОНТРОЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕНОЛА: (А) ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ОБЛУЧЕНИЯ БЕЗ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА, (Б) В ПРИСУТСТВИИ ЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА БЕЗ ОБЛУЧЕНИЯ 116
- РИС. 16 – ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧАСТИЦ, ПРОИЗВЕДЕННЫХ В СООТВЕТСТВИЕ С ГОСТ 10262–73 «РЕАКТИВЫ. ОКИСЬ ЦИНКА. ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ». (А) ИЗОБРАЖЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ПОМОЩИ СКАНИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА, (Б)

СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ.	117
РИС. 17 – РЕЗУЛЬТАТЫ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ, ОСУЩЕСТВЛЕННЫХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ВОЛНАМИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ЧАСТИЦ СПЕКТРА В ПРИСУТСТВИИ ЗВЕЗДАТЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ РАЗНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ: (А) НЕ ПОДВЕРНУТЫХ ОТЖИГУ, (Б) ПОДВЕРГНУТЫХ ОТЖИГУ ПРИ 650 °С.....	119
РИС. 18 – РЕЗУЛЬТАТЫ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА, ОСУЩЕСТВЛЕННЫХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ	120
РИС. 19 – РЕЗУЛЬТАТЫ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА В ФОРМЕ СТЕРЖНЕЙ, ОСУЩЕСТВЛЕННЫХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ	121
РИС. 20 – КИНЕТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ НАНО- И МИКРОПЛАСТИНОК ОКСИДА ЦИНКА, А ТАКЖЕ В ПРИСУТСТВИИ ОТОЖЖЕННЫХ ПРИ 650 °С НАНО- И МИКРОПЛАСТИНОК ОКСИДА ЦИНКА КАК ОТДЕЛЬНО, ТАК И СОВМЕСТНО С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА: (А) ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ, (Б) ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОБЛУЧЕНИЯ ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА	122
РИС. 21 – ЗНАЧЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА, ОТНЕСЕННАЯ К ПЛОЩАДИ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ 1/ЧАС·М ²	124
РИС. 22 – СХЕМА ВЛИЯНИЯ ДЕФЕКТНОГО СТРОЕНИЯ ОКСИДА ЦИНКА НА ПОГЛОЩЕНИЕ ФОТОНОВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА. (А) ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ЯЧЕЙКА ОКСИДА ЦИНКА, НА КОТОРОЙ ИЗОБРАЖЕНА КРАЕВАЯ ДИСЛОКАЦИЯ, ЛЕЖАЩАЯ В ПЛОСКОСТИ (0001) И КИСЛОРОДНАЯ ВАКАНСИЯ, (Б) ПОВЕРХНОСТЬ ОКСИДА ЦИНКА, НА КОТОРОЙ ПРОТЕКАЕТ ФОТОКАТАЛИЗ	126
РИС. 23	127
РИС. 24 – СПЕКТР ОПТИЧЕСКОГО ПРОПУСКАНИЯ ОБРАЗЦА ПОЛУЧЕННОГО ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА.....	129
РИС. 25 – РЕЗУЛЬТАТЫ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ	

ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА И НАНО- И МИКРОПЛАСТИНОК ОКСИДА ЦИНКА.....	130
РИС. 26 – РЕЗУЛЬТАТЫ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ ПОЛУЧЕННЫХ НАНО- И МИКРОПЛАСТИНОК ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	132
РИС. 27 – ИЗОБРАЖЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ПОМОЩИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ. (А) ПОРОШОК ЦИНКОВЫХ БЕЛИЛ, (Б) АКТИВНАЯ ФРАКЦИЯ ЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА.....	134
РИС. 28 – РЕЗУЛЬТАТЫ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ ПОРОШКА ОКСИДА ЦИНКА, ПРОИЗВЕДЕННОГО В СООТВЕТСТВИЕ С ГОСТ 10262–73	135
РИС. 29 – РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА	136

Zno Photocatalyst Active In The Visible Light Spectrum

Ilya M. Sosnin, Sim.nanosci@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5302-3260>,

Saint-Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics (ITMO University), 49, Kronverksky Ave., Saint Petersburg, Russia, 197101

Togliatti State University, 14, Belorusskaya St., Togliatti, 445667, Russia

Alexey E. Romanov, alexey.romanov@niuitmo.ru, Saint-Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics (ITMO University), 49, Kronverksky Ave., Saint Petersburg, Russia, 197101

Anatoly A. Vikarchuk, fti@tltsu.ru, Togliatti State University, 14, Belorusskaya St., Togliatti, 445667, Russia

Abstract- The article provides the data on the influence of substructure of zinc oxide plate-like microparticles on their photocatalytic activity in the phenol oxidation reaction when exposed to solar, visible, and ultraviolet light. Thermal treatment of microparticles in air controls their substructure. It has been shown that an increase in the size of coherent scattering areas (up to 140nm) and formation of the ordered dislocation substructure in microparticles substantially raise the rate of photocatalytic oxidation. The relatively large size of particles (about 0.5 μ m in two dimensions) allows to easily separate them from the purified water after photocatalysis applying microfiltration.

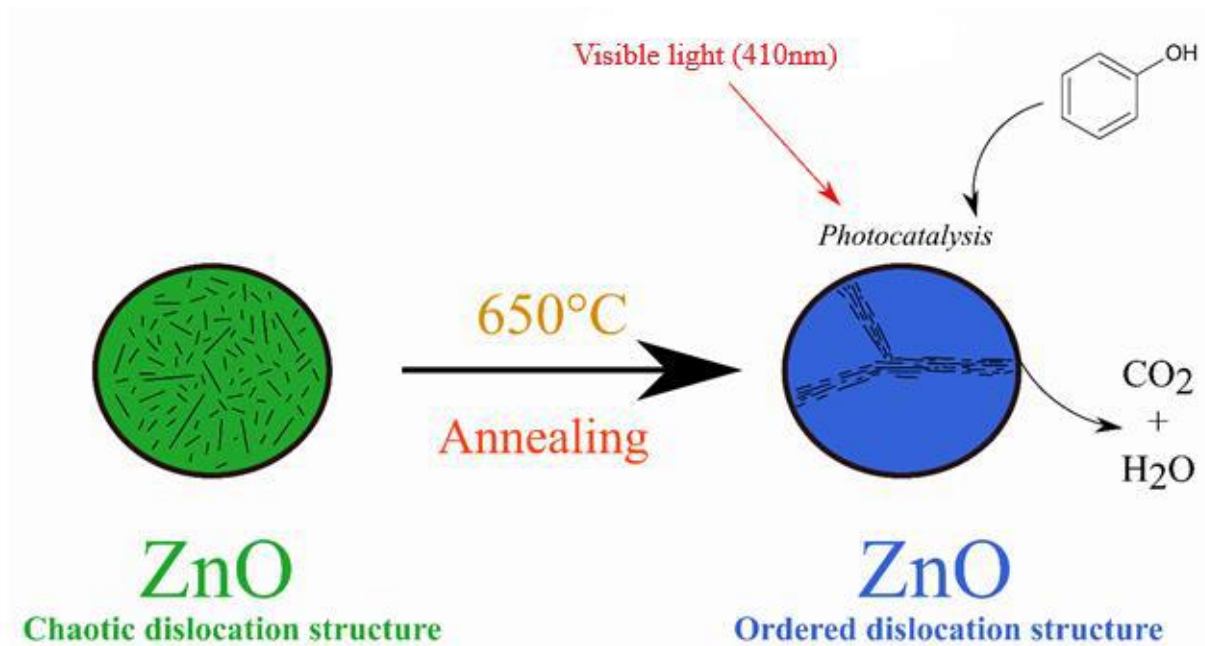
Highlights

A method has been shown for obtaining ZnO microparticles with the visible-light photocatalytic activity. An ordered dislocation structure ensures the visible-light photocatalytic activity.

Air annealing is used to control the dislocation structure of ZnO microparticles.

The reasons for the visible-light activity of ZnO microparticles with ordered dislocation structure have been considered.

Keywords: Photocatalysts, visible light, zinc oxide plates, heat treatment, substructure, phenol, water purification, wastewater cleaning



1. Introduction

Zinc oxide (ZnO) is the second most abundant material after titanium dioxide (TiO₂), used in the technologies for wastewater cleaning from hardly oxidizable organic compounds [1]. The work [2] shows that the adsorption rate of dye, dissolved in water and dragged during photocatalysis, is higher on the ZnO surface than on the TiO₂ surface, what indicates that it is more preferable to use the first one. Both materials have high corrosion resistance in the course of photocatalytic process, are biocompatible [3] and highly active, when exposed to ultraviolet light.

The properties of ZnO and TiO₂ catalysts, used to clean the water, have been the subject of intensive studies [4–8]. Among factors, influencing photocatalytic activity, there are chemical composition, size of photocatalyst particles, and defect structure of the material. Doping of the photocatalyst material with impurity atoms results in the growth in photocatalytic activity when exposed to ultraviolet rays, and its emergence when exposed to visible light. Such an approach to changing photocatalytic activity is applicable both to ZnO [9–11], and TiO₂ [12–15]. However, such toxic metals as, for example, cadmium [11], iron [16], cobalt [17] and others are often used as dopants. There are also known examples of utilising photocatalysts based on two oxides [18]. The use of toxic materials adversely affects the properties of the purified water. For example, the work [19] describes the poisonous effect of TiO₂ nanoparticles, doped with the atoms of nickel, copper, manganese, and iron on fish.

Defect structure is also an essential factor affecting the photocatalytic activity of both TiO₂ [20–22], and ZnO [23–25]. Here, there are known studies [23–25], which indicate that the defects in ZnO nano- and microparticles can induce photocatalytic activity when exposed to visible light. The similar examples have been reflected in the patents [26, 27].

There are different types of defects in ZnO, which affect its photocatalytic activity: oxygen vacancies [24,28–32], and interplane clusters of zinc atoms [33]. Papers [24, 28–32] present the data on reduction in the band gap near the surface of ZnO particles due to formation of oxygen vacancies. These defects specify the photocatalytic activity of the material when exposed to visible light. ZnO annealing at the specific temperature facilitates intensification of the particles' activity at the expense of diffusion of oxygen vacancies from deep within the crystal into near surface layers. At the higher annealing temperatures, the activity of photocatalysts decreases since the

concentration of oxygen vacancies in the material declines. The literature provides different values of optimal annealing temperature: 250°C [24] or 350°C [29], or 400°C [32].

The article [34] provides the data demonstrating that annealing at 800°C contributes to the increase in photocatalytic activity with respect to unannealed specimens due to faceting of the surface and predominant formation of crystallographic planes of {1010} type. It is also known that the inner structure of ZnO affects its photocatalytic properties; it can be characterised by the size of coherent scattering areas when conducting X-ray structural analysis [35]. ZnO microparticles in this work were obtained in the solution during chemical interaction between zinc acetate and triethylamine. Annealing at 600°C has led to the increase in the average size of coherent scattering areas and the rate of photocatalytic phenol degradation. However, no reasons for the relationship between defect substructure and photocatalytic activity have been identified.

The present work studies the processes related to the evolution of substructure of ZnO microplates obtained using hydrothermal method, during annealing at the temperatures from 200 to 1000°C, and the influence of substructural parameters of the material on its photocatalytic activity in the visible light spectrum by the example of phenol oxidation.

Phenol is highly toxic [36]; when dissolved in potable water, phenol adversely affects reproductive and immune health of mammals [37]. Chemical industry produces great quantities of phenol, which is used in manufacturing phenolic resins [38], phenolic-epoxy resins [39], pesticides [40], and others. Phenol is also a by-product when producing caprolactam [41], in wood processing [42] and petroleum refining operations [43]. Waste waters of chemical industries contain phenol as a pollutant. Hence, studying photocatalytic activity of the considered ZnO microparticles by the example of phenol oxidation is of great relevance.

2. Experimental procedure

2.1 Synthesis of ZnO microparticles

ZnO particles were obtained using hydrothermal method [44]. High-purity chemical reagents, fabricated by “Khimreaktiv”, were used for the synthesis. Zinc chloride in 6.8 g/l concentration was dissolved in one liter of ethylene glycol water solution (25% of volume). The obtained solution was further heated to 70 °C, constantly mixed using a mechanical stirrer at 600 rpm mixing rate. Potassium hydroxide in 42 g/l concentration was added to the heated solution. After the addition of potassium hydroxide, the solution turned white due to formation of ZnO particles. Mixing was underway during 2 hours at a constant temperature, followed by washing out of the obtained sediment from by-products using distilled water. The sediment was multiply dispersed in the water, and further deposited using centrifuge Ohaus Frontier FC5706 (USA); washing out procedure was thrice repeated. The produced ZnO powder was dried in the drying oven Ekros ES-4620 (Russia). It was further divided into 4 parts and thermally processed in the electric muffle furnace Snol 8.2/1100 (Lithuania) at 200-1000°C temperatures in air. The material obtained in the form of microparticles was thermally processed according to the following procedure: heating - 3 hours, exposure - 3 hours, and slow cooling together with the furnace.

2.2 Methods for studying the structure, morphology, and properties of the obtained particles

The morphology of the obtained ZnO microparticles was studied using scanning electronic microscope Carl Zeiss Sigma (Germany), and laser analyser Sald 2300 Shimadzu (Japan). The composition of elements was examined using X-ray fluorescent spectrometer EDX 8000 Shimadzu (Japan). X-ray diffractometer Shimadzu XRD 7000 (Japan) together with Topas and differential scanning calorimeter X-DSC 7000 Hitachi (Japan) were applied to define the phase composition and lattice parameters. The band gap of microparticles was determined employing the method based on measuring the absorption edge at the diffusion reflection, by UV-2600 Spectrophotometer Shimadzu (Japan). Absorbance spectra in the IR area were obtained using spectrometer Shimadzu IR Tracer 100 (Japan).

2.3 Photocatalytic tests

Photocatalytic activity of the obtained particles was examined when exposed to the solar light and the light of an ultraviolet fluorescent lamp of 365nm wavelength, and the light filtered using a light filter transparent to radiation of more than 410nm wavelength. The particles were dispersed in the water solution of phenol. Phenol

concentration in water amounted to 1mg/l, concentration of particles – 1g/l. The particles in each case were dispersed in a glass using ultrasound bath and were further mixed with a magnetic stirrer at a rate of 500rpm during the experiment. A change in phenol concentration throughout the experiment was defined using fluorimeter Shimadzu RF-6000 (Japan).

3 Experimental results

3.1 Morphology and structure of the obtained particles

Characteristics of the particles obtained in the various annealing modes, are given in **Table 1**. The particles in the initial state had a form of plates 20-50nm thick and up to 500nm long and wide (Fig. 1 a-c). The presented images demonstrate (Fig. 1) that the form of particles subjected to annealing in the range up to 650°C, didn't significantly change, and their average size remained equal to 550...580nm (**Table 1**). Here, the size of the particles subjected to annealing at 1000°C, increased about 4-5 times. After drying, the powder of ZnO microparticles was beige-coloured, and after annealing it became yellow. An increase in annealing temperature caused brighter yellow staining. After drying and annealing in the "0", "1" (200°C) and "2" (650°C) modes, the particles were easily dispersed in the water using ultrasound bath, forming a milk-like suspension. Microparticles, produced in the course of annealing in the "3" mode (1000°C), deposited to the vessel bottom even after their processing with ultrasound in water. Composition of the elements in the specimens was studied through energy dispersive X-ray analysis (EDX) and local X-ray spectral analysis directly in the scanning electronic microscope. The data of the two methods are in good agreement with each other: microparticles contain only zinc and oxygen (**Table 1**). X-ray structural analysis of all the specimens has shown (Fig.2a), that their crystal lattice represents zinc oxide with wurtzite structure, P6₃mc space group. The size of coherent scattering areas (CSAs) of the initial specimen amounted to 36nm. In the course of annealing at up to 650°C temperatures, CSA size increases more than 3 times and reaches 140nm. The c/a ratio of the lattice parameters remained unchanged in all cases and amounted to 1.602. As the annealing temperature increases, microstresses inside the particles first increase and then decrease (Table 1). The ratio of the intensities of reflections from crystallographic planes (1010)/(0002) slightly increased with the growth in annealing temperature up to 650°C, however, after annealing at 1000°C it decreased more than 5 times.

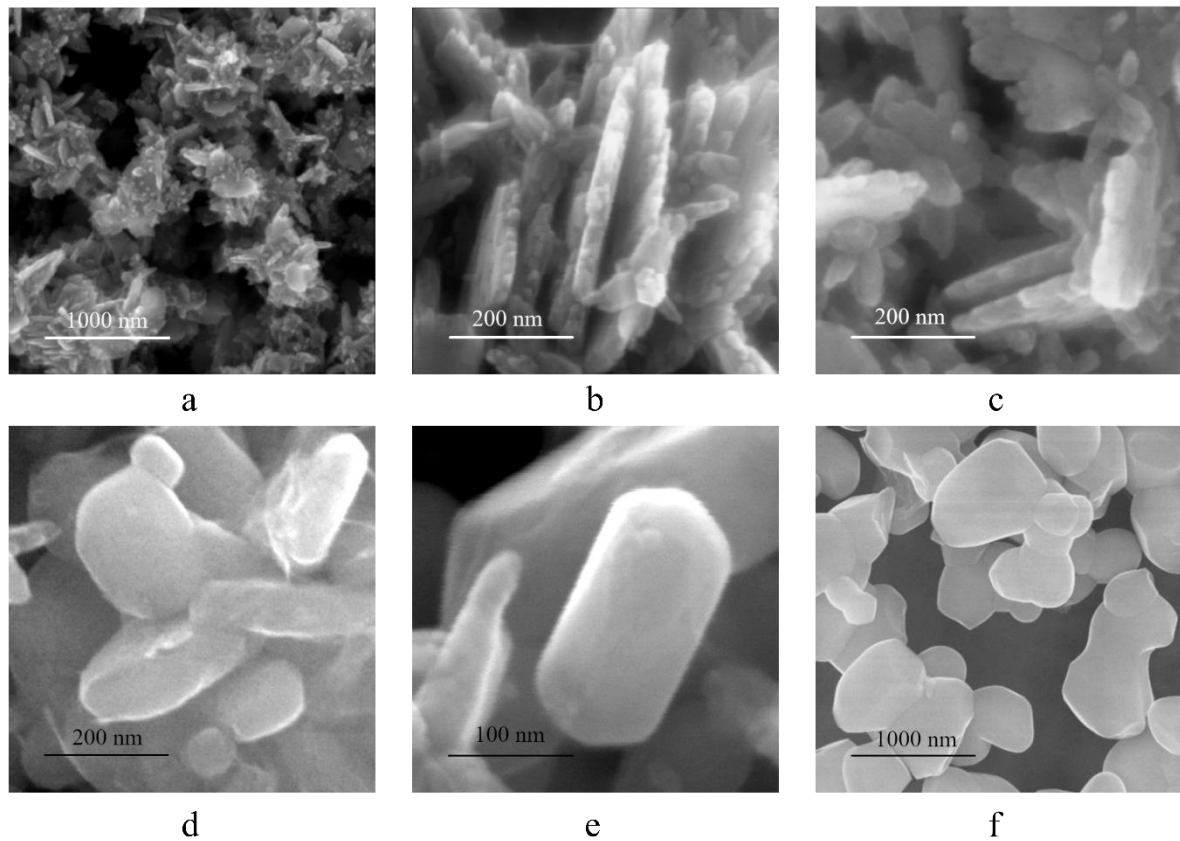


Fig. 1. Images of the obtained zinc oxide particles in the scanning electronic microscope: (a), (b) initial state, (c) after annealing at 200°C, (d), (e) after annealing at 650°C, (f) after annealing at 1000°C

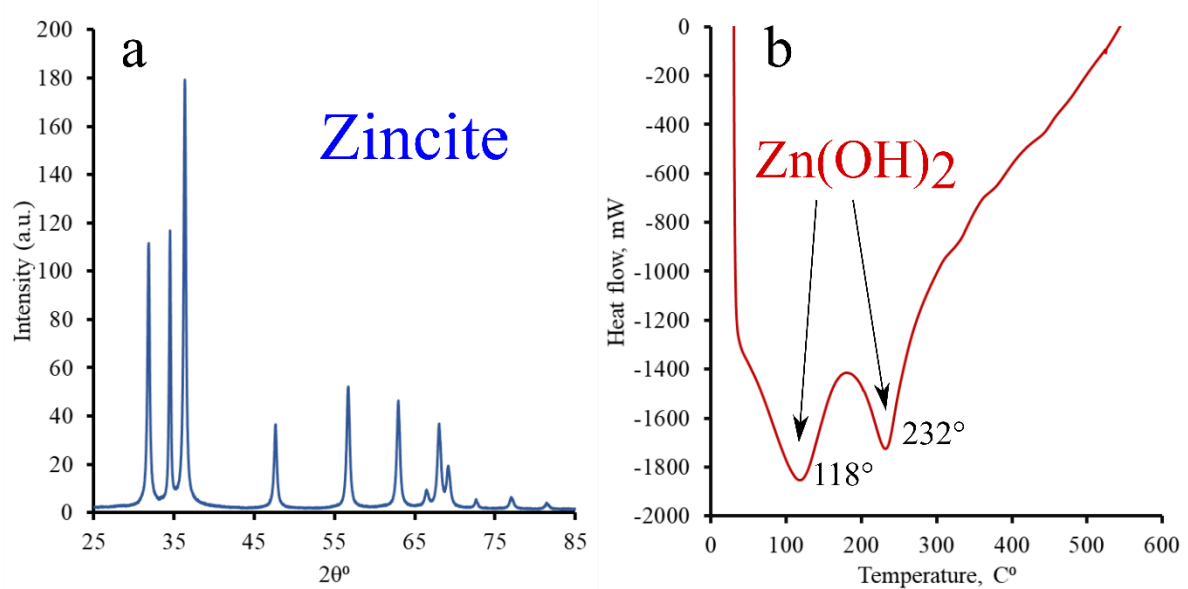


Fig. 2. X-ray diagram (a) and calorimetric curve (b) ZnO microparticles

The results of studying the initial specimens using differential scanning calorimetry (DSC) are given in Fig. 2b. Two endothermic peaks on the diagram at 118° and 232°C indicate that there are two phases of zinc hydroxide. A peak-wise calculated change in the enthalpy amounted to 8.12 and 7.29J/g, respectively.

The band gap of the obtained specimens (**Table 1**) was defined by the diffuse reflection method using spectrophotometer with integrating sphere. The studies have shown that the band gap of ZnO plates varies from 3.21 to 3.28eV, and it slightly decreases when the annealing temperature increases. Initial and annealed specimens were also examined using infrared spectroscopy (Fig. 3). It follows from the acquired dependencies that the initial specimen and the specimen annealed at 200°C absorb infrared radiation in the areas of 3390 and 3380 cm^{-1} , respectively. IR absorbance spectra of the particles annealed at the temperatures higher than 200°C have not these peaks.

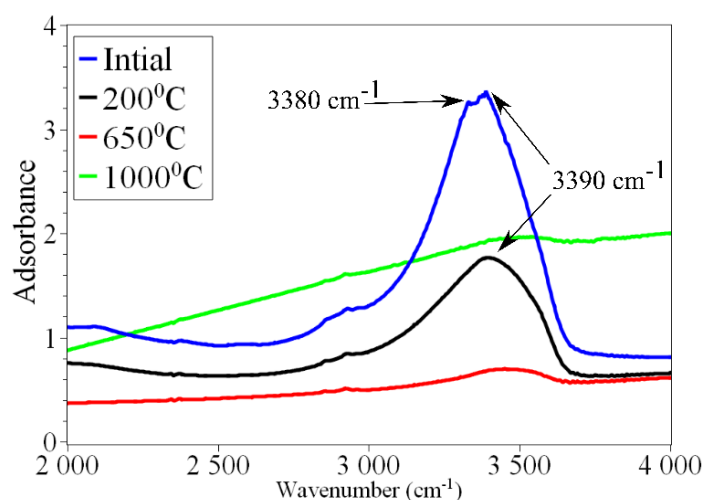


Fig. 3. Infrared spectra of absorbance of the obtained ZnO microparticles after annealing at the specified temperatures

Table 1. Characteristics of the obtained ZnO microparticles

Annealing mode	0	1	2	3	
Annealing temperature, °C	-	200	650	1000	
Annealing time, hour	-	3	3	3	
Band gap, eV	3.28	3.26	3.21	3.21	
Average size of particles, nm	570	550	580	2125	
Lattice parameter, Å	a	3.252	3.251	3.259	3.256
	c	5.211	5.208	5.220	5.215
	c/a	1.602	1.602	1.602	1.602
Ratio of the intensities of crystallographic planes (1010)/(0002)	2.080	2.138	2.348	0.422	
Chemical composition	Zn, O	Zn, O	Zn, O	Zn, O	
Constant of phenol oxidation rate	0.45	0.21	1.72	0.16	
Coherent scattering areas (calculation by Rietveld method), nm	36	45	140	80	
Microstresses, ϵ_0	0.0007	0.0009	0.0005	0.0001	
Density of dislocations $10^{15} \cdot m^{-2}$	0.62	0.45	0.18	-	
Substructure	Dislocation chaotic	Heterogenous cellular	Dislocation ordered	Polycrystal aggregates	

3.2 Photocatalytic properties of the obtained particles

Photocatalytic activity of both initial and annealed obtained particles was studied in the reaction of phenol degradation in water solution upon exposure to ultraviolet fluorescent lamp (365nm), solar radiation (Fig.4) and visible light (Fig.5).

The curves presented in Fig.4 and Fig.5 demonstrate that only particles annealed at 650°C show photocatalytic activity upon exposure to visible light. In this case, the rate of photocatalysis upon exposure to visible light is considerably lower than that upon exposure to UV lamp. Phenol is fully oxidised when exposed to visible light (410nm) during 70 hours (Fig.5), and it occurs only in 3-4 hours upon exposure to UV-radiation (365nm) (Fig.4). It is seen from Table 1 and Fig.4 that the constant of the oxidation reaction rate in the case, when the particles annealed at 650°C are used, increases more than 3 times with respect to the initial rate (Fig.4), what is hard to explain within the existing model hypotheses. Annealing of particles at 200°C and 1000°C resulted in reducing the photocatalytic oxidation rate constant.

The mechanism of phenol oxidation with oxygen dissolved in water is studied in detail in the works [45] and [46], where it is proved that phenol is oxidised with benzene ring opening with the subsequent formation of carbon

dioxide and water [47–49]. In this case, excluding annealing at 1000°C (Fig.4 and Fig.5), the relationship between natural logarithm of the ratio of initial molar phenol concentration and concentration as of the certain time $\ln(C_0/C)$ and the duration of photocatalytic process is linear, whence it may be inferred that these oxidation reactions belong to the first-order reactions [50].

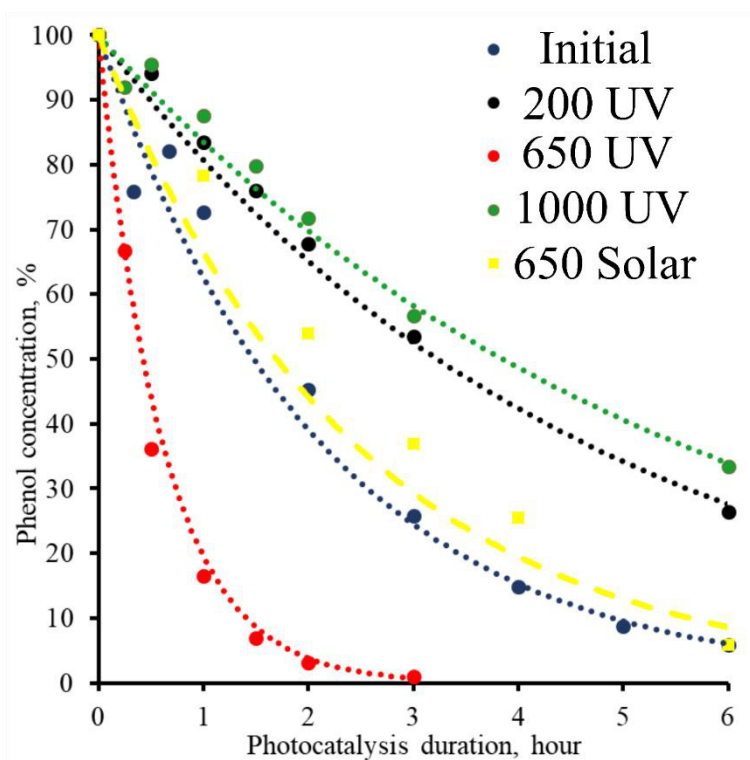


Fig.4. Dynamics of photocatalytic phenol degradation when exposed to ultraviolet, solar light, and upon exposure to the light filtered using a 410nm light filter in the presence of the initial and ZnO microparticles annealed at the different temperatures

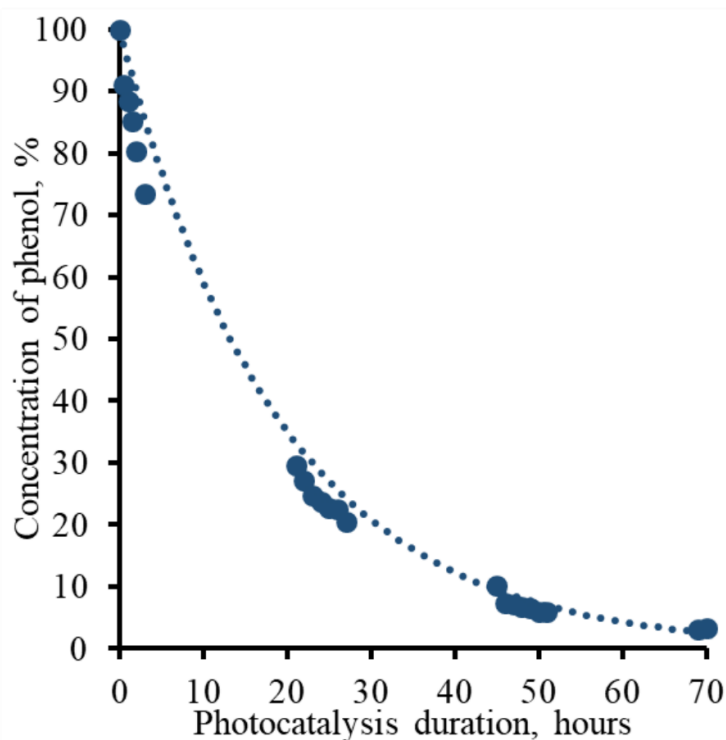


Fig.5. Dynamics of photocatalytic phenol degradation when exposed to the light filtered using a 410nm light filter in the presence of ZnO particles annealed at 650^o C

4 Discussion

In the authors' opinion, the main reason for photocatalytic activity of the described ZnO particles, annealed at 650°C, upon exposure to visible light is a special ordered dislocation structure. When annealing the particles within 200-650°C, their dislocation substructure is transformed from chaotic to ordered (Table 1), here, a minor reduction in the zinc oxide band gap is noted, however, its photocatalytic activity (Fig.4) substantially increases when exposed to ultraviolet radiation.

Measuring a half-width of X-ray lines in the annealed specimens at 650°C [43] has shown that it is proportionate to tangent of sliding angle, what indicates that the particles have ordered dislocation structure, what is also confirmed by the calculations using Williamson and Hall method [51]. Here, no analogous dependence was found when analysing the structure of initial and particles annealed at 200°C and 1000°C, however, it allowed to identify that the density of dislocations, evaluated by the method proposed in the work [45], in the obtained particles decreases during annealing by 30-50%. A smoother surface of specimens annealed at 650°C, as compared to the initial ones, a pattern of changing half-width of X-ray lines and minor distortions of lattice demonstrate that the substructure of annealed microparticles is more ordered, dislocations line up in walls.

Faceting of ZnO particles also constitutes an essential factor affecting their photocatalytic activity. In this case, as in the case described in the work [34], the ratio of the lines' intensities (1010)/(0002) changed by about 10-15% between the initial particles and the particles that had the maximum activity. In the work [34] this ratio was related to the photocatalytic activity of the particles.

Furthermore, the admixtures of zinc hydroxide phase in the particles were likely to affect their photocatalytic activity. It is difficult to identify zinc hydroxide phase by X-ray method due to its low content, however, DSC method allows to register it (Fig. 2b). Each peak appears to correspond to a certain allotropic modification of Zn(OH)₂. Degradation of zinc hydroxide is accompanied with formation of ZnO, reduction in roughness of the particles' surface and absorption of energy.

Absorption of electromagnetic waves in these areas implies that there are hydroxyl groups on the surface of particles [52], at that, two peaks are seen on the diagram, which seem to correspond to the two allotropic modifications of zinc hydroxide compounds. It is in agreement with DSC data (Fig.2b). The specimen annealed at 650°C does not absorb IR electromagnetic radiation in this area and does not have peaks on calorimetric curve, what confirms the absence of zinc hydroxide. Perhaps, zinc hydroxide turned into zinc oxide in such a way that the intensity of reflecting X-ray lines from planes (1010) increased, faceting of microparticles changed, and roughness decreased. Annealing at 1000°C facilitated an about 4-5-fold sharp increase in the size of particles, that may be attributed to agglomeration and formation of polycrystal aggregates from microparticles (Table 1) involves transformation of the initial substructure with chaotic pattern of dislocations into heterogenous cellular substructure after annealing at 200°C, and ordered dislocation structure after annealing at 650°C, which contributes to the emergence of photocatalytic activity when exposed to visible light. Annealing of powder from 550nm ZnO particles during 3h at 1000°C facilitated transformation of monocrystal particles into polycrystal aggregates, their size therewith increased to 2µm.

5 Conclusion

The authors have presented the method for synthesising ZnO microplates and examined their properties in the work. The obtained microplates have shown good photocatalytic activity when exposed to solar light and ultraviolet radiation; and have also been active upon exposure to visible light of 410nm and greater wavelength. The work has demonstrated that photocatalytic activity of ZnO microplates significantly depends on their dislocation substructure, which can be changed through annealing. The authors have found the best conditions for annealing are at 650°C during 3 hours. In this case, the initial dislocation chaotic substructure is transformed into the ordered one. Microparticles with optimal ordered substructure and 100-140nm sizes of X-ray coherent

scattering areas (CSAs) have shown maximum activity when exposed to both ultraviolet, and visible electromagnetic radiation. The photocatalyst designed by the authors has been patented [44].

Acknowledgements

This work was supported by the grant of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, State Task 16.2314.2017/4.6

References

- [1] «Global Photocatalyst Market by Manufacturers, Regions, Type and Application, Forecast to 2022». (n.d.). "Photocatalysts: Technologies and Global Markets" website. <https://www.bccresearch.com/marketresearch/advanced-materials/photocatalysts-technologies-markets-report-avm069b.html> (accessed sep 19, 2018).
- [2] Maučec, D., Šuligoj, A., Ristić, A., Dražić, G., Pintar, A., & Tušar, N. N. (2018). Titania versus zinc oxide nanoparticles on mesoporous silica supports as photocatalysts for removal of dyes from wastewater at neutral pH. *Catalysis Today*, 310, 32–41. doi:10.1016/j.cattod.2017.05.061
- [3] Gopikrishnan, R., Zhang, K., Ravichandran, P., Baluchamy, S., Ramesh, V., Biradar, S., ... Ramesh, G. T. (2010). Synthesis, characterization and biocompatibility studies of zinc oxide (ZnO) nanorods for biomedical application. *Nano-Micro Letters*, 2(1), 31–36. doi:10.1007/BF03353614
- [4] Hernández, S., Hidalgo, D., Sacco, A., Chiodoni, A., Lamberti, A., Cauda, V., ... Saracco, G. (2015). Comparison of photocatalytic and transport properties of TiO₂ and ZnO nanostructures for solar-driven water splitting. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(12), 7775–7786. doi:10.1039/C4CP05857G
- [5] Barnes, R. J., Molina, R., Xu, J., Dobson, P. J., & Thompson, I. P. (2013). Comparison of TiO₂ and ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue and the correlated inactivation of gram-positive and gram-negative bacteria. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(2), 1432. doi:10.1007/s11051-013-1432-9
- [6] Jassby, D., Farner Budarz, J., & Wiesner, M. (2012). Impact of Aggregate Size and Structure on the Photocatalytic Properties of TiO₂ and ZnO Nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 46(13), 6934–6941. doi:10.1021/es202009h
- [7] Souza, R. P., Freitas, T. K. F. S., Domingues, F. S., Pezoti, O., Ambrosio, E., Ferrari-Lima, A. M., & Garcia, J. C. (2016). Photocatalytic activity of TiO₂, ZnO and Nb₂O₅ applied to degradation of textile wastewater. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 329, 9–17. doi:https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.06.013
- [8] Bel Hadjltaief, H., Ben Zina, M., Galvez, M. E., & Da Costa, P. (2016). Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO–TiO₂ catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 315, 25–33. doi:10.1016/J.JPHOTOCHEM.2015.09.008
- [9] Bora, T., Myint, M. T. Z., Al-Harhi, S. H., & Dutta, J. (2015). Role of surface defects on visible light enabled plasmonic photocatalysis in Au–ZnO nanocatalysts. *RSC Advances*, 5(117), 96670–96680. doi:10.1039/C5RA16569E
- [10] Wang, J.-D., Liu, J.-K., Tong, Q., Lu, Y., & Yang, X.-H. (2014). High Degradation Activity and Quantity Production of Aluminum-Doped Zinc Oxide Nanocrystals Modified by Nitrogen Atoms. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(6), 2229–2237. doi:10.1021/ie4041302
- [11] Anandan, S., Ohashi, N., & Miyauchi, M. (2010). ZnO-based visible-light photocatalyst: Band-gap engineering and multi-electron reduction by co-catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(3), 502–509. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.029
- [12] Aba-Guevara, C. G., Medina-Ramírez, I. E., Hernández-Ramírez, A., Jáuregui-Rincón, J., LozanoÁlvarez, J. A., & Rodríguez-López, J. L. (2017). Comparison of two synthesis methods on the preparation of Fe, N-Co-doped TiO₂ materials for degradation of pharmaceutical compounds under visible light. *Ceramics International*, 43(6), 5068–5079. doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.018

- [13] Hua, Z., Dai, Z., Bai, X., Ye, Z., Wang, P., Gu, H., & Huang, X. (2016). Copper nanoparticles sensitized TiO₂ nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity for diclofenac degradation. *Chemical Engineering Journal*, 283, 514–523. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.072>
- [14] Meng, X., Yu, Q., Wang, T., Liu, G., Chang, K., Li, P., ... Ye, J. (2015). Exceptional enhancement of H₂ production in alkaline environment over plasmonic Au/TiO₂ photocatalyst under visible light. *APL Materials*, 3(10), 104401. doi:10.1063/1.4921783
- [15] Medina-Ramírez, I., Liu, J. L., Hernández-Ramírez, A., Romo-Bernal, C., Pedroza-Herrera, G., Jáuregui-Rincón, J., & Gracia-Pinilla, M. A. (2014). Synthesis, characterization, photocatalytic evaluation, and toxicity studies of TiO₂-Fe³⁺ nanocatalyst. *Journal of Materials Science*, 49(15), 5309–5323. doi:10.1007/s10853-014-8234-z
- [16] Paganini, M. C., Giorgini, A., Gonçalves, N. P. F., Gionco, C., Bianco Prevot, A., & Calza, P. (2019). New insight into zinc oxide doped with iron and its exploitation to pollutants abatement. *Catalysis Today*, 328, 230–234. doi:10.1016/j.cattod.2018.10.054
- [17] Bohle, D. S., & Spina, C. J. (2010). Controlled Co(II) Doping of Zinc Oxide Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(42), 18139–18145. doi:10.1021/jp108391e
- [18] Higuchi, S., Takashima, T., Osaki, J., & Irie, H. (2019). Zinc rhodium oxide and its possibility as a constituent photocatalyst for carbon dioxide reduction using water as an electron source. *Catalysis Today*, 335, 402–408. doi:10.1016/j.cattod.2019.01.029
- [19] Park, H.-G., Kim, J. I., Kang, M., & Yeo, M.-K. (2014). The effect of metal-doped TiO₂ nanoparticles on zebrafish embryogenesis. *Molecular & Cellular Toxicology*, 10(3), 293–301. doi:10.1007/s13273-014-0033-8
- [20] Bak, T., Nowotny, J., & Nowotny, M. K. (2006). Defect Disorder of Titanium Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(43), 21560–21567. doi:10.1021/jp063700k
- [21] Cui, H., Liu, H., Shi, J., & Wang, C. (2013). Function of TiO₂ lattice defects toward photocatalytic processes: View of electronic driven force. *International Journal of Photoenergy*, 2013. doi:10.1155/2013/364802
- [22] Shiraishi, Y., Togawa, Y., Tsukamoto, D., Tanaka, S., & Hirai, T. (2012). Highly Efficient and Selective Hydrogenation of Nitroaromatics on Photoactivated Rutile Titanium Dioxide. *ACS Catalysis*, 2(12), 2475–2481. doi:10.1021/cs300500p
- [23] Al-Sabahi, J., Bora, T., Al-Abri, M., & Dutta, J. (2016). Controlled Defects of Zinc Oxide Nanorods for Efficient Visible Light Photocatalytic Degradation of Phenol. *Materials*, 9(4), 238. doi:10.3390/ma9040238
- [24] Bora, T., Sathe, P., Laxman, K., Dobretsov, S., & Dutta, J. (2017). Defect engineered visible light active ZnO nanorods for photocatalytic treatment of water. *Catalysis Today*, 284, 11–18. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.09.014>
- [25] Chen, D., Wang, Z., Ren, T., Ding, H., Yao, W., Zong, R., & Zhu, Y. (2014). Influence of defects on the photocatalytic activity of ZnO. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(28), 15300–15307. doi:10.1021/jp5033349
- [26] ZnO photocatalyst and preparation method thereof. (n.d.).
- [27] Oxygen-defect ZnO photocatalyst and preparation method. (n.d.).
- [28] Zheng, Y., Chen, C., Zhan, Y., Lin, X., Zheng, Q., Wei, K., ... Zhu, Y. (2007). Luminescence and Photocatalytic Activity of ZnO Nanocrystals: Correlation between Structure and Property. *Inorganic Chemistry*, 46(16), 6675–6682. doi:10.1021/ic062394m
- [29] Al-Sabahi, J., Bora, T., Al-Abri, M., & Dutta, J. (2016). Controlled Defects of Zinc Oxide Nanorods for Efficient Visible Light Photocatalytic Degradation of Phenol. *Materials*, 9(4), 238. doi:10.3390/ma9040238
- [30] Baruah, S., Sinha, S. S., Ghosh, B., Pal, S. K., Raychaudhuri, A. K., & Dutta, J. (2009). Photoreactivity of ZnO nanoparticles in visible light: Effect of surface states on electron transfer reaction. *Journal of Applied Physics*, 105(7), 74308. doi:10.1063/1.3100221
- [31] Wang, J., Liu, P., Fu, X., Li, Z., Han, W., & Wang, X. (2009). Relationship between Oxygen Defects and the Photocatalytic Property of ZnO Nanocrystals in Nafion Membranes. *Langmuir*, 25(2), 1218–1223. doi:10.1021/la803370z

- [32] Wang, J., Wang, Z., Huang, B., Ma, Y., Liu, Y., Qin, X., ... Dai, Y. (2012). Oxygen Vacancy Induced Band-Gap Narrowing and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(8), 4024–4030. doi:10.1021/am300835p
- [33] Warule, S. S., Chaudhari, N. S., Kale, B. B., & More, M. A. (2009). Novel sonochemical assisted hydrothermal approach towards the controllable synthesis of ZnO nanorods, nanocups and nanoneedles and their photocatalytic study. *CrystEngComm*, 11(12), 2776–2783. doi:10.1039/B909916F
- [34] Li, D., Balek, V., Ohashi, N., Mitsuhashi, T., Hishita, S., & Haneda, H. (2005). Self assembly prismatic aggregates formed during the calcination of ZnO powders: in situ monitoring by ETA technique and their photocatalytic properties. *Journal of colloid and interface science*, 289(2), 472–478. doi:10.1016/j.jcis.2005.03.079
- [35] Colón, G., Hidalgo, M. C., Navío, J. A., Pulido Melián, E., González Díaz, O., & Doña Rodríguez, J. M. (2008). Highly photoactive ZnO by amine capping-assisted hydrothermal treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83(1), 30–38. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.033
- [36] Shadnia, H., & Wright, J. S. (2008). Understanding the Toxicity of Phenols: Using Quantitative Structure–Activity Relationship and Enthalpy Changes To Discriminate between Possible Mechanisms. *Chemical Research in Toxicology*, 21(6), 1197–1204. doi:10.1021/tx800058r
- [37] Ryan, B. M., Selby, R., Gingell, R., Waechter, J. M., Butala, J. H., Dimond, S. S., Morrissey, R. (2001). Two-generation reproduction study and immunotoxicity screen in rats dosed with phenol via the drinking water. *International Journal of Toxicology*, 20(3), 121–142. doi:10.1080/109158101317097700
- [38] Pilato, L. (2010). *Phenolic Resins: A Century of Progress*. *Phenolic Resins: A Century of Progress*. doi:10.1007/978-3-642-04714-5
- [39] Motawie, A. M., & Sadek, E. M. (1999). Adhesives and coatings based on phenolic/epoxy resins. *Polymers for Advanced Technologies*, 10(4), 223–228. doi:10.1002
- [40] Aktar, M. W., Sengupta, D., & Chowdhury, A. (2009). Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. *Interdisciplinary toxicology*, 2(1), 1–12. doi:10.2478/v10102-009-0001-7
- [41] YAMANE, H., & MASAKI, M. (1977). Progress of ϵ -Caprolactam Manufacturing Method. *Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan*, 35(11), 926–934. doi:10.5059/yukigoseikyokaishi.35.926
- [42] Maldas, D., & Shiraishi, N. (1996). Liquefaction of Wood in the Presence of Phenol Using Sodium Hydroxide as a Catalyst and Some of Its Characterizations. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 35(6), 917–933. doi:10.1080/03602559608000607
- [43] El-Naas, M. H., Al-Zuhair, S., Abu Alhaija, M., & Alhaija, M. A. (2010). Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 162(3), 997–1005. doi:10.1016/j.jcej.2010.07.007
- [44] Sosnin I.M., Vickarchuk A.A., Malkin V.S., B. V. L. (2018). Approach to fabrication of photocatalyst based on zinc oxide.
- [45] Devlin, H. R., & Harris, I. J. (1984). Mechanism of the Oxidation of Aqueous Phenol with Dissolved Oxygen. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 23(4), 387–392. doi:10.1021/i100016a002
- [46] Joglekar, H. S., & Samant, S. D. (1991). Kinetics of Wet Air Oxidation of Phenol a N D Substituted Phenols, 25(2), 135–145.
- [47] Shukla, P. R., Wang, S., Ang, H. M., Tad??, M. O., & Tadé, M. O. (2010). Photocatalytic oxidation of phenolic compounds using zinc oxide and sulphate radicals under artificial solar light. *Separation and Purification Technology*, 70(3), 338–344. doi:10.1016/j.seppur.2009.10.018
- [48] Sobczykński, A., Duczmal, L., & Zmudziński, W. (2004). Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: An attempt to solve the reaction mechanism. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 213(2), 225–230. doi:10.1016/j.molcata.2003.12.006
- [49] Benhebal, H., Chaib, M., Salmon, T., Geens, J., Leonard, A., Lambert, S. D., ... Heinrichs, B. (2013). Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol-gel process. *Alexandria Engineering Journal*, 52(3), 517–523. doi:10.1016/j.aej.2013.04.005
- [50] von Someren, K. A., Phillips, G. R. W., & Palmer, G. S. (2000). *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*. *International Journal of Sports Medicine* (Vol. 21). McGraw-Hill.

- [51] Williamson, G. K., & Hall, W. H. (1953). X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1(1), 22–31. doi:10.1016/0001-6160(53)90006-6
- [52] Atherton, K., Newbold, G., & Hockey, J. A. (1971). Infra-red spectroscopic studies of zinc oxide surfaces. *Discussions of the Faraday Society*, 52(0), 33–43. doi:10.1039/DF9715200033



Aqueous solution synthesis and size control of acid-resistant β -Ga₂O₃ microparticles

I.M. Sosnin^{a,b,*}, L.A. Sokura^a, M.V. Dorogov^a, I.G. Smirnova^a, A.E. Romanov^{a,b}

^a ITMO University, Kronverksky 49A, St. Petersburg 197101, Russia

^b Togliatti State University, Belorusskaya 14, Togliatti 445020, Russia

ARTICLE INFO

Keywords:

β -Ga₂O₃ microparticles
Photocatalysis
Acid resistance
Microparticles size control
Sol-gel synthesis

ABSTRACT

Ellipsoid-shape acid-resistant microparticles of β -Ga₂O₃ are synthesized as a result of chemical reaction of gallium nitrate and ammonia in an aqueous solution with subsequent annealing of received sediment in air. It is shown that particle size depends in non-monotonous manner on the molar ratio of reacting substances. The maximum value of length and diameter (1718 ± 291 nm and 746 ± 198 nm, respectively) is obtained at ammonia to gallium nitrate ratio of 9:1. A decrease in particle size is observed both with reducing and increasing of the ratio. The particles have a layered structure with layer thickness 30 ± 5 nm.

1. Introduction

Gallium oxide in the form of monoclinic allotropic modification (β -Ga₂O₃) is a wide-band semiconductor, which is promising as an active material for gas sensors [1], photodetectors [2], and photocatalysts [3] able to perform under the influence of aggressive media. This property results from the good resistance of β -Ga₂O₃ to alkalis and acids. For example, *Shigeo Ohira et al.* described the resistance of β -Ga₂O₃ monocrystals to various acids [4]. The authors noted that the highest corrosion rate 86.6 nm/hour occurs in 60.5 % nitric acid solution at 120°C, while no corrosion is observed under the influence of the same solution at 60°C.

Due to high acid-resistance monoclinic β -Ga₂O₃ is also attractive as a photocatalyst for purification of wastewater and exhaust gases from acids. In particular, *Baoxiu Zhao and Pengyi Zhang* showed photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid in the presence of β -Ga₂O₃ nanoparticles under UV irradiation with a wavelength of 254 nm [3]. It should be noted that α -Ga₂O₃ and β -Ga₂O₃ exhibits the maximum photocatalytic activity in comparison with other phase modifications of gallium oxide (δ - and γ -Ga₂O₃) [5,6]. In addition to the phase composition, the material morphology [7] and shape [8] affect the photocatalytic activity of semiconductor particles. Therefore, we assume that disperse particles of β -phase of Ga₂O₃ exhibit the shape-dependent photocatalytic activity due to the anisotropy of physical properties.

Sol-gel synthesis allows to fabricate disperse particles with different

morphology. Usually, the synthesis techniques are based on the interaction of a metal precursor and an alkali. This reaction results in hydroxides of the corresponding metal, which undergo thermal decomposition with the subsequent formation of metal oxide. For example, β -Ga₂O₃ particles can be synthesized as a result of interaction of gallium nitrate and ammonia at 100 °C. Variation in ammonia concentration allows to change pH index of aqueous solution of gallium nitrate from 5 to 14 and to synthesize particles with various morphology, i.e., wires, plane layers, and star-like particles [9,10].

In the present work we demonstrate that the size of ellipsoid-shape β -Ga₂O₃ microparticles (MPs) formed as a result of chemical interaction of gallium nitrate with ammonia depends on the molar ratio of the solution components.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Gallium nitrate (Ga(NO₃)₃·8H₂O) was chosen as a precursor for synthesis of β -Ga₂O₃ MPs; deionized water was used as a solvent for synthesis; 25 % aqueous solution of ammonia (NH₄OH) was used to initiate synthesis; 70 % aqueous solution of nitric acid (HNO₃) was applied as an aggressive medium in acid resistant tests.

* Corresponding author at: ITMO University, Kronverksky 49A, St. Petersburg 197101, Russia.

E-mail address: sim.nanosci@itmo.ru (I.M. Sosnin).

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133758>

Received 21 October 2022; Received in revised form 22 December 2022; Accepted 22 December 2022

Available online 24 December 2022

0167-577X/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

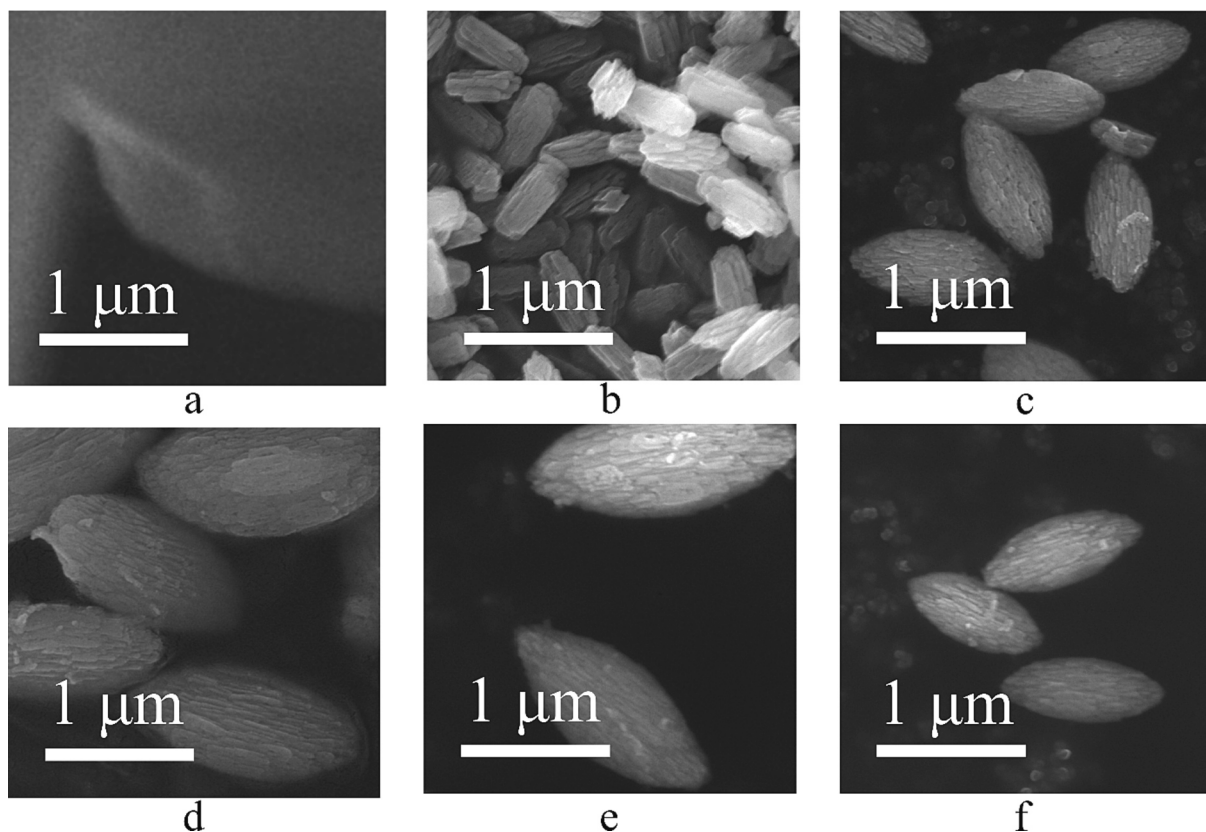


Fig. 1. SEM images of MPs synthesized at different molar ratio of ammonia to gallium nitrate (A/G) in aqueous solution for samples: (a) Ga-I (A/G = 0), (b) Ga-II (A/G = 3), (c) Ga-III (A/G = 6), (d) Ga-IV (A/G = 9), (e) Ga-V (A/G = 12), (f) Ga-VI (A/G = 15).

2.2. Synthesis

MPs were fabricated as a result of chemical reaction between gallium nitrate and ammonia in deionized water at room temperature and constant stirring (350 rpm) for 30 min. Six sets of MPs were made and labeled as Ga-I, Ga-II, Ga-III, Ga-IV, Ga-V, and Ga-VI samples, respectively. At the first stage of synthesis, six equal portions (40 ml) of gallium nitrate solution (concentration 0.05 M) in deionized water were prepared. Then 25 % aqueous solution of ammonia was added to each portion except Ga-I sample. Ratio of molar concentrations of ammonia to gallium nitrate (A/G) was varied from 3 to 15 for solutions for Ga-II to Ga-VI samples. The volume of ammonia solution for those cases was varied from 0.84 ml to 4.2 ml. List of samples is given in Table S1. After one-hour dissolving of ammonia a white sediment precipitated from each of solutions. Then, the solutions were kept for one hour at 105 °C until water completely evaporate. To obtain MPs, the sediments were annealed in air at 900 °C for one hour.

2.3. Acid resistant tests

The fabricated MPs were tested for acid resistance by immersion in a 70 % aqueous solution of nitric acid at room temperature for 24 h. After the immersion the particles were washed with distilled water and dried at 105 °C until a constant weight was achieved.

2.4. Characterization

Microparticle size distribution and their morphology were analyzed with scanning electron microscope Tescan Mira 3 (Czech Republic) and software Digital Micrograph (USA). The particle size measurement error was equal to the standard deviation found from the particle size distribution function. X-ray diffractometer Shimadzu XRD 7000 (Japan) was

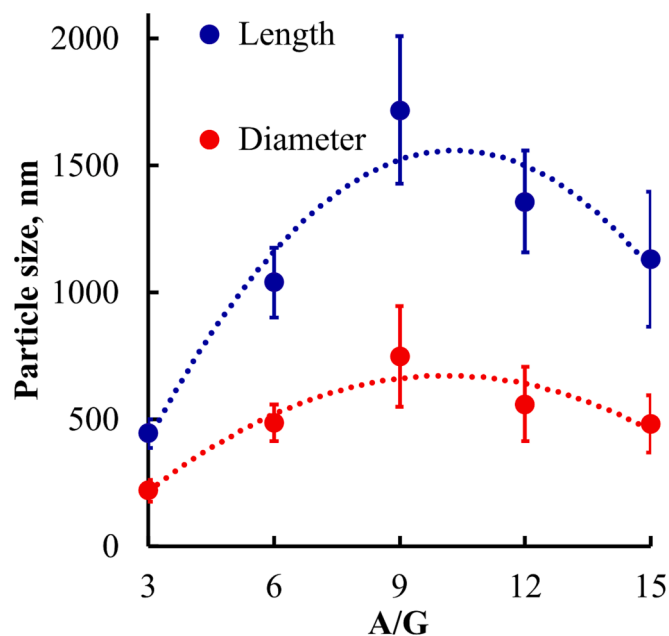


Fig. 2. Dependence of the average sizes of MPs on the molar ratio of ammonia to gallium nitrate.

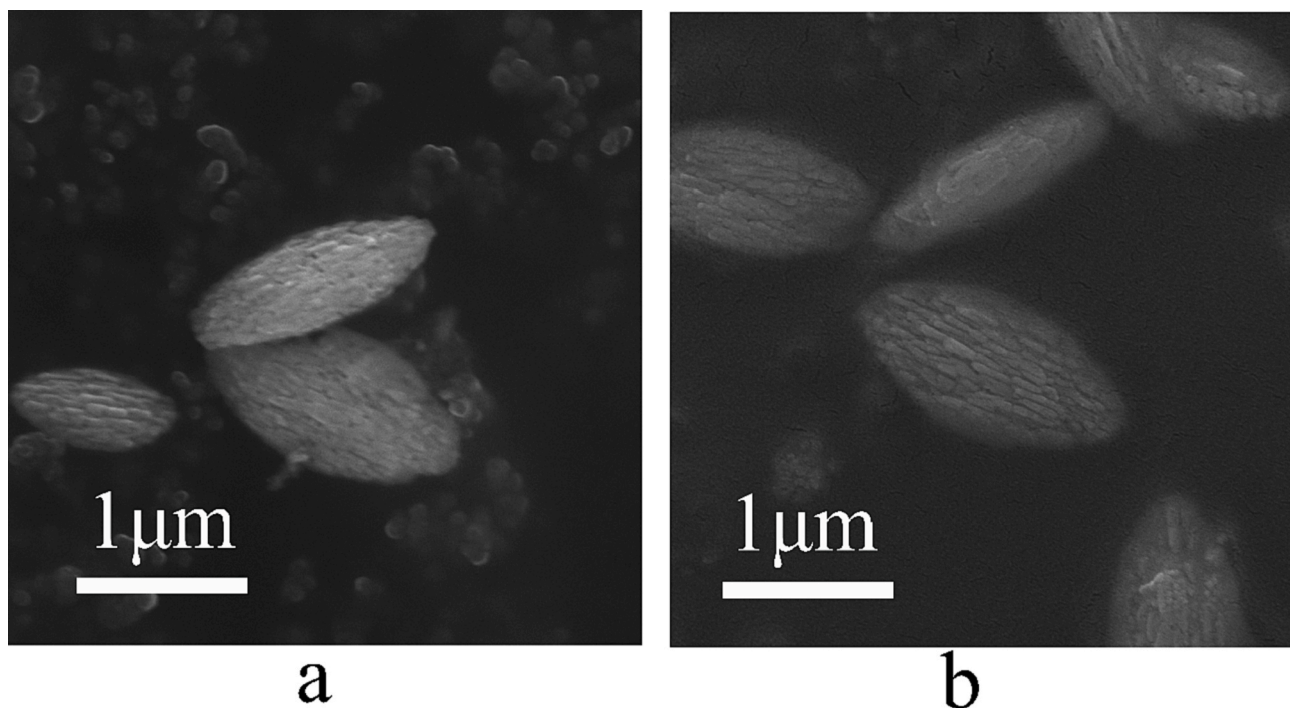


Fig. 3. SEM images of Ga-IV β -Ga₂O₃ MPs before (a) and after (b) acid resistant tests.

used to phase identification based on the PDF-2 2013 database from the International Center of Diffraction Data (ICDD).

3. Results

Fig. 1 presents electron microscopy images of synthesized MPs. Ga-I sample contained no separate MPs (Fig. 1 a). Samples Ga-II to Ga-VI consisted of dispersed ellipsoidal MPs with the length from 0.7 to 1.7 μ m (Fig. 1 b-f). MPs possessed a rough surface and demonstrated a layered structure with layer thickness 30 ± 5 nm.

Fig. 2 shows the change in the MPs length and diameter depending on the molar ratio A/G, which is caused by the increase of ammonia concentration. MPs with the biggest sizes were found at the molar ratio A/G = 9. The established dependencies have non-monotonous character, the plot maxima are located closely to A/G = 9 that corresponds to Ga-IV MPs. The aspect ratio (length to diameter) of the fabricated particles varied from 2 to 2.65 and did not correlate with ammonia concentration. In addition to the graphics shown in Fig. 2, the measured characteristics of the samples are summarized in Table S1 in the supplementary file.

X-ray diffractometry investigations proved that MPs from Ga-II to Ga-VI samples had a monoclinic crystalline structure, which correspond to β -phase of Ga₂O₃, while Ga-I sample had an amorphous nature. The diffraction patterns recorded for Ga-I and Ga-IV samples are given in the supplementary file as Fig. S1 and Fig. S2, respectively. The patterns had been matched to the PDF-2 2013 database from the International Center of Diffraction Data (ICDD).

Acid resistant tests showed that the exposure of MPs to nitric acid caused no changes in the particles size and surface roughness (Fig. 3). The acid resistance the β -Ga₂O₃ microparticles demonstrated allows their use in aggressive media.

4. Discussion

Thermal treatment of gallium nitrate aqueous solution without ammonia according to the scheme described above did not lead to the formation of β -Ga₂O₃ MPs. The β -Ga₂O₃ MPs formed only due to the

chemical interaction between gallium nitrate and ammonia in aqueous solution with subsequent annealing. Several intermediate chemical substances can form as a result of ammonia interaction with gallium ions in the solution. Among them Ga(OH)₃ [11] and Ga₅O₇(OH) [12] with different crystal structures can be mentioned. We suppose that the intermediate products in our synthesis were identical as the temperature was the same in all synthesis processes.

The ellipsoid-like shape and the layered internal structure of the particles, as we found, was also observed in a number of studies [10,13–15]. According to Refs. [13,15] rod-like GaO(OH) particles were found at the intermediate stage of synthesis leading to Ga₂O₃ after calcination. The surface of GaO(OH) particles was smooth, but it became rough with the annealing temperature above 280 °C, and the particles acquired plate-like (layered) internal structures. The elongated shape of the particles was controlled by the growth kinetics of crystal facets with the preferential growth direction lying along the c-axis of GaO(OH).

It should be noted that in works [13,15], as well as in our study, ammonia played the role of alkali in sol-gel synthesis and could affect the reaction rate. We assume that the variation in MP sizes can be explained by the different reaction rate during the synthesis and the shift of chemical equilibrium. This was shown for other materials [16] on the examples of synthesis of ZnO nanowires and nanorods, when the rising of alkali concentration increased nanowire aspect ratio. In our experiments the maximum crystal growth rate was obtained at ammonia to gallium nitrate ratio of 9:1 (A/G = 9).

5. In conclusion

We have investigated the process of β -Ga₂O₃ MP formation based on the chemical interaction between ammonia and gallium nitrate in an aqueous solution with subsequent annealing. The synthesized particles have sub-micron sizes, a layered structure, and an ellipsoid-like shape. The dependence of the length and diameter of MPs on the molar ratio of ammonia to gallium nitrate has been demonstrated. The dependence is non-monotonous with the largest MP sizes observed at the ratio of ammonia to gallium nitrate 9:1. Fabricated MPs have demonstrated a good resistance to nitric acid. The results of this study can be useful in

developing the chemical synthesis methods of disperse gallium oxide particles relevant for further applications as acid-resistant photocatalysts and active working parts in UV detectors.

CRediT authorship contribution statement

I.M. Sosnin: Concept elaboration, Methodology, Writing-Original draft preparation. **L.A. Sokura:** Experiments, Synthesis of the samples. **M.V. Dorogov:** Experiments, Characterization of the samples. **I.G. Smirnova:** Discussion, Writing-Reviewing and Editing. **A.E. Romanov:** Supervision, Writing-Reviewing and Editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgement

The work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (agreement No 075-15-

2021-1349)

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133758>.

References

- [1] A. Afzal, *J. Materiomics* 5 (2019) 542–557.
- [2] D. Kaur, M. Kumar, *Adv. Opt. Mater.* 9 (2021) 2002160.
- [3] B. Zhao, P. Zhang, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1184–1187.
- [4] S. Ohira and N. Arai *Phys. Stat. Sol. (c)* 5 (2008) 3116–3118.
- [5] Y. Hou, L. Wu, X. Wang, Z. Ding, Z. Li, X. Fu, *J. Catal.* 250 (2007) 12–18.
- [6] H. Liu, Z. Wang, H. Li, X. Zhang, X. Qin, Y. Dai, P. Wang, Y. Liu, B. Huang, *RSC Advances* 8 (2018) 14328–14334.
- [7] E.S. Jang, J.-H. Won, S.-J. Hwang, J.-H. Choy, *Adv. Mater.* 18 (2006) 3309–3312.
- [8] A. Kusior, K. Michalec, P. Jelen, M. Radecka, *Appl. Surf. Sci.* 476 (2019) 342–352.
- [9] J. Liu, W. Lu, Q. Zhong, H. Wu, Y. Li, L. Li, Z. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* 519 (2018) 255–262.
- [10] R. Pilliadugula, N.G. Krishnan, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 112 (2020), 105007.
- [11] M.D. Welch, A.K. Kleppe, *Phys Chem Minerals* 43 (2016) 515–526.
- [12] H.Y. Playford, A.C. Hannon, E.R. Barney, R.I. Walton *Chem. Eur. J.* 19 (2013) 2803–2813.
- [13] A. Dulda, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2016 (2016) 1–9.
- [14] X. Wang, Q. Xu, F. Fan, X. Wang, M. Li, Z. Feng, C. Li, *Chem.-An Asian J.* 8 (2013) 2189–2195.
- [15] A.V. Rodrigues, M.O. Orlandi, *Ceram. Int.* 45 (2019) 5023–5029.
- [16] Y. Zheng, C. Chen, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, K. Wei, J. Zhu, Y. Zhu, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 6675–6682.

CuO Nanowhiskers-Based Photocatalysts for Wastewater Treatment

Kozlov A.Yu.^{1,a*}, Dorogov M.V.^{1,b}, Chirkunova N.V.^{1,c}, Sosnin I.M.^{1,d},
Vikarchuk A.A.^{1,e} and Romanov A.E.^{123,f}

¹ Togliatti State University, Belorusskaya St., 14, Togliatti, 445020, Russia

² ITMO University, Kronverkskiy pr., 49, Saint Petersburg, 197101, Russia.

³ Ioffe Physico-Technical Institute of RAS, Politechnicheskaya str., 26, Saint Petersburg, 194021, Russia.

^aAKozlov13tlt@yandex.ru, ^bmaxim@tlttsu.ru, ^cnatchv@yandex.ru, ^dsim.nanosci@gmail.co,
^efti@tlttsu.ru, ^faer@mail.ioffe.ru

Keywords: photocatalysis, photocatalysts, CuO nanowhiskers, wastewater treatment, decomposition of organic pollutants.

Abstract. This article described the photocatalysts for wastewater treatment based on copper oxide (II). Research results of CuO nanowhiskers photocatalytic properties are showed and a series of nanowhiskers tests on organic pollutant (methylene blue) are given. It is shown that the copper oxide nanowhiskers able to purify water from organic pollution.

1. Introduction

Nowadays, the number of environmental problems requires the development of efficient heterogeneous photochemical methods of degradation of various kinds of organic pollutants [1-3]. Heterogeneous photochemical process is a highly promising method for this purpose [1-3]. For example, such substances as herbicides are one of the pollutants which can be detected in wastewater due to their widespread use at cultivation of crops [4, 5]. Polycyclic aromatic hydrocarbons can also be found in the wastewater, they enter the environment with transport, energy and industrial waste. These pollutants are formed by combustion of gasoline, oil, coal, gas, bitumen, timber (by combustion of all flammable materials). Polyaromatic hydrocarbons include phenol, it takes a large part of the world chemicals production. Ethylene glycol also obtained widespread in production, the polyol and another organic pollutant, and it is used in various kinds of equipment. These materials are contaminants and their penetration to the wastewater may affect the whole ecosystem [5].

Therefore there is a need for new efficient methods of wastewater treatment from organic pollutants. Photocatalysis is considered as one of the most careful approach to the environmental remediation as well as organic pollutants are decomposed into harmless components, such as carbon dioxide, water and inorganic nontoxic gases. Now many devices and products are applied, using the principle of photocatalysis. For example, domestic and industrial photocatalytic air purifiers, antibacterial filters, anti-fog glass, self-cleaning coatings, wastewater purifiers have spread.

There are a number of suitable semiconductors for use as a photocatalyst, such as iron oxide, copper oxide, zinc oxide, titanium dioxide.

At present time the most studied photoactive material is titanium dioxide. Titanium dioxide (TiO₂) is a photocatalyst for decomposition of various organic pollutants due to several advantages, such as low toxicity, low cost, good stability and high photocatalytic activity. Although TiO₂ has high photocatalytic activity compared to many other photocatalysts, its photocatalytic efficiency is still limited by the high rate of recombination of charge carriers. Various modifications of the TiO₂ were proposed to further enhance of its photocatalytic performance, such as the use of noble metals, metal oxides, non-metal ions and dyes [6, 7]. In recent years, the role of a co-catalyst in increasing of the efficiency of photocatalytic semiconductor photocatalyst has been allocated due to its ability in facilitating charge separation and suppress corrosion of photo semiconductor photocatalyst [8-12]. The crucial task is to find materials that could compete with TiO₂. One of such materials may be copper oxide.

Copper oxide (II) – CuO – is a p-type semiconductor with a band gap of 1.4 eV [13]. In recent years, CuO is intensively studied for the conversion of solar energy into electricity. Theoretically, the efficiency of this process for CuO is 11.9%. Furthermore, CuO is the photocatalyst that's operating by visible light [3]. Copper oxide can be used as a photocatalyst for the purification of wastewater from organic pollutants such as phenol, ethylene glycol, etc. [4].

In this study, we investigated the photocatalytic activity of the CuO nanowhiskers (obtained by thermal oxidation of copper particles) by decomposition of model pollutant (methylene blue).

2. Materials and methods

At the first stage copper coating was prepared by electrodeposition using sulfurous copper electrolyte (250 g/l of copper sulfate and 90 g/l of sulfuric acid), the electrolytic copper anode. Stainless steel mesh (type "12X18H10" in accordance with Russian steel nomenclature) with cell size 40 μm and 30 μm diameter wire was used as a substrate. The mesh was purified by alcohol in ultrasonic bath.

Deposition was carried out at room temperature. Electrolysis was conducted in a two-electrode cell using a potentiostat-galvanostat "Elins" in galvanostatic regime with current density $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$ and electrodeposition time $t = 5$ hr. For obtaining of whisker structures the sample was heat treated in air in a muffle furnace PM-700p at $T = 400$ $^{\circ}\text{C}$ for 4 hours after plating. For photocatalytic test, whiskers were ultrasonically separated and dispersed in water.

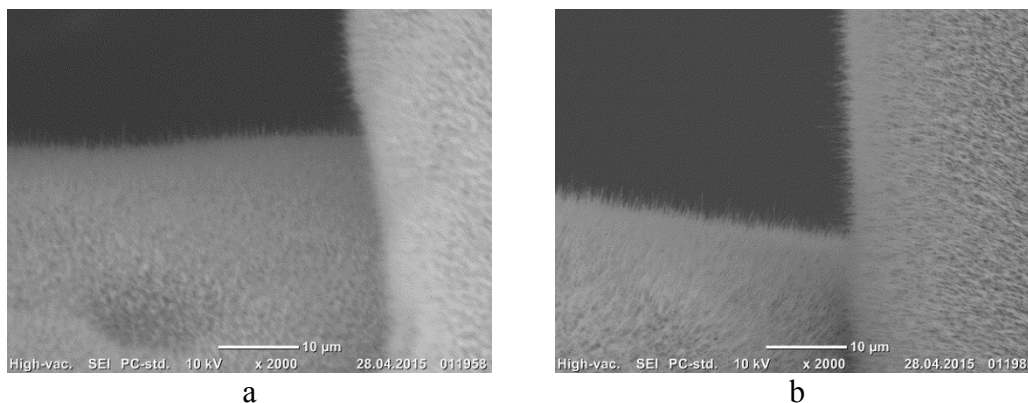
Model pollutant was methylene blue, its concentration was analyzed according to the Beer–Lambert–Bouguer law by spectrophotometer PE5400UV in a quartz cuvette with OPL equals to 1 cm. Before the analysis samples were purified from whiskers by centrifugation (Frontier FC5706) at 6000 rpm for 10 minutes.

3. Results and discussion

3.1. Features of whisker structure

The optimal heat treatment conditions - 400 $^{\circ}\text{C}$ for 4 hours - were chosen experimentally from temperature range between 200 $^{\circ}\text{C}$ and 900 $^{\circ}\text{C}$ (Fig. 1).

The Fig. 1 shows that the temperature of nanowhiskers obtaining influence on the length and density. But at temperature above 600 $^{\circ}\text{C}$ the amount of whiskers were reduced. The optimum temperature for maximum concentration and length of whisker structures is close to 400 $^{\circ}\text{C}$ [14, 15]. Nanowhiskers diameter in this case is below 100 nm and the length ranged from 5 to 15 μm . Their density on the substrate reaches 10^{10} cm^{-2} , and they fill practically all carrier cells forming "whiskers forest" on the surface.



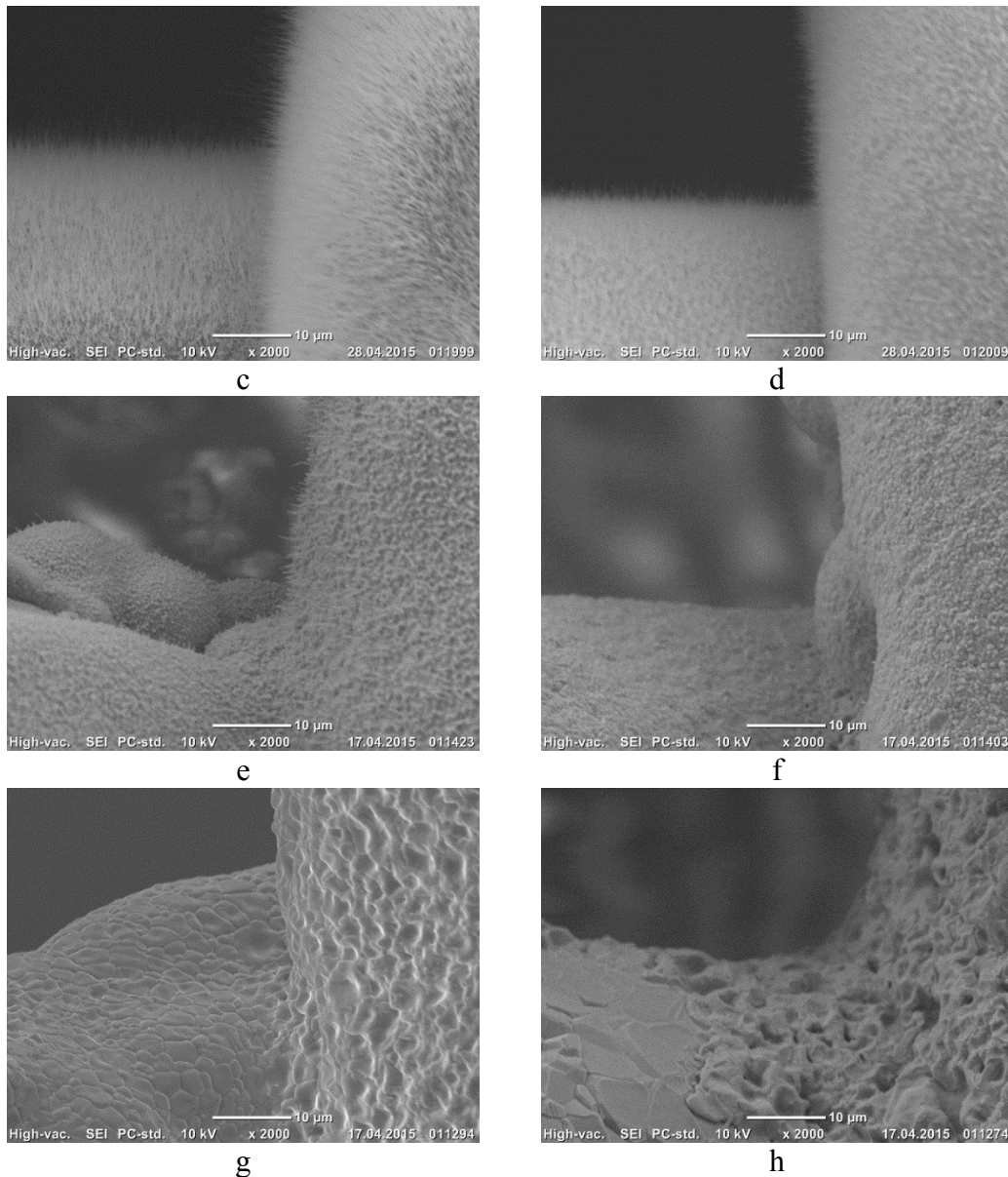


Figure 1 – Thermal study of copper oxide whisker structures: a - 200°C, b - 300°C, c - 400°C, d - 500°C, e - 600°C, f - 700°C, g - 800°C, h - 900°C (for 4 hours)

3.2. Photocatalytic properties

To perform the photocatalysis whiskers were separated from the mesh surface by treatment in an ultrasonic bath at 35 kHz frequency and power of 50 W for 1 hour. The optimum concentration of whiskers for the experiment was 1 g per 1000 ml of solution.

Figure 2 shows the “nanowhiskers forest” obtained from copper oxide at 400 °C for 4 hours on the surface of mesh carrier and on the copper particle.

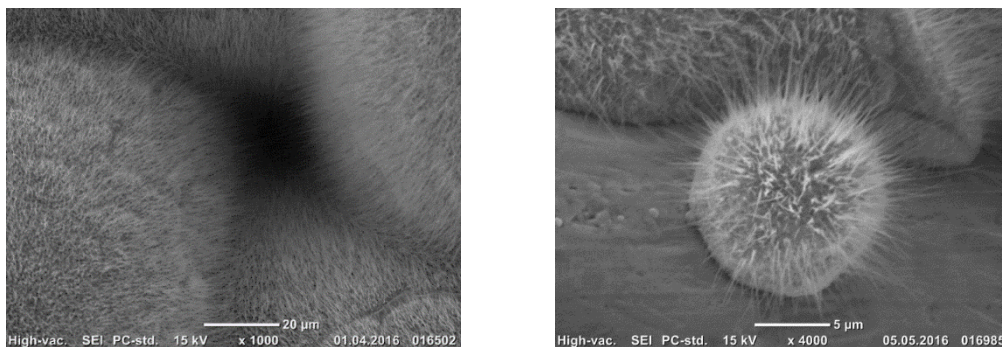


Figure 2 – “nanowhiskers forest” obtained from copper oxide

Homemade batch reactor (storage capacity 100 ml) consisting of magnetic stirrer, air compressor with aerator and fluorescent or ultraviolet light was used for photocatalytic test.

Methylene blue with concentration of 5 ppm was chosen as a model pollutant. Equilibrium sorption was carried out in a dark cabinet for 30 min. After that the lamp was turned on to carry out the photocatalysis process.

Total time of photocatalysis was 4 hours, samples were analyzed every hour.

To analyze samples were centrifuged at 6000 rpm for 10 minutes. Analysis of the kinetics of photo-degradation of methylene blue was carried out by PE-5400UF spectrophotometer in a quartz cuvette. The following notation is used.

Sample 1 - the initial concentration of methylene blue.

Sample 2 - sorption equilibrium after 30 minutes in the reactor.

Sample 3 - 1 hour of photocatalysis.

Sample 4 - 2 hours of photocatalysis.

Sample 5 - 3 hours of photocatalysis.

Sample 6 - 4 hours of photocatalysis.

Methylene blue absorption peak at 665 nm was used for the analysis of concentration measurement. Results of spectrometric research of CuO nanowhiskers activity to the decomposition of methylene blue are presented in Table 1.

Table 1 – Photocatalytic activity of CuO whiskers in daylight

№	t, [min]	A	v, [mg/l]	v, [%]	Ω [%]
1	0	1.052	4.95	100	0
2	30	0.348	1.64	33.08	66.92
3	60	0.343	1.61	32.60	67.39
4	120	0.301	1.42	28.61	71.39
5	180	0.276	1.30	26.24	73.76
6	240	0.255	1.20	24.24	75.76

t – time, A – optical density, v – methylene blue concentration Ω - percentage of methylene blue decomposition.

Result of experiment is that methylene blue concentration decreased by 75% in four hours.

The graph of optical density vs. wavelength for samples 1 to 6 is shown in Figure 4.

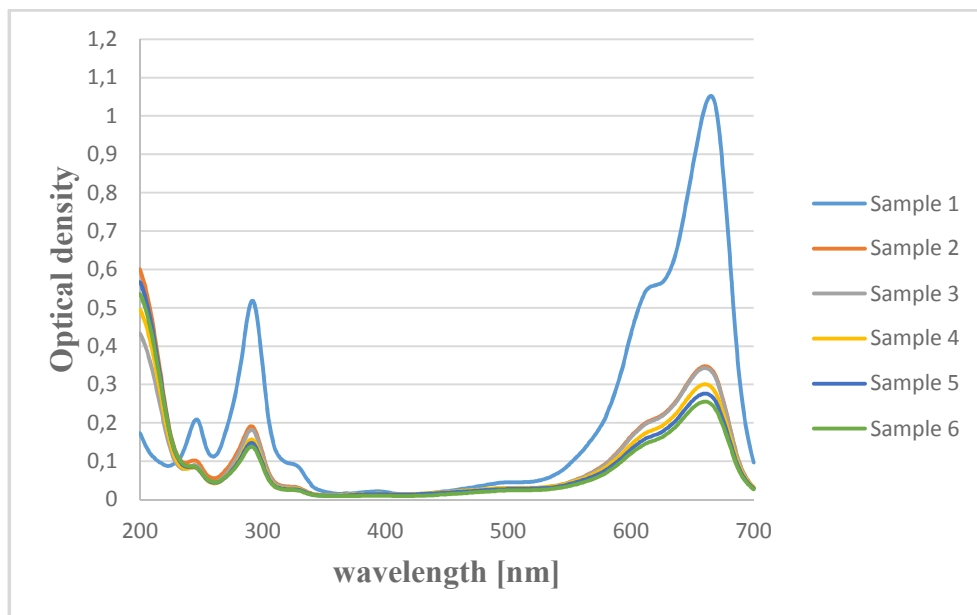


Figure 4 – Spectrophotometric graph of optical density distribution for presented samples

Experiments show that copper oxide (II) nanowhiskers, due to the small band gap, can operate at visible and ultraviolet radiation.

Table 2 – Photocatalytic activity of CuO whiskers in UV light

№	t, [min]	A	v, [mg/l]	v, [%]	Ω[%]
1	0	1.047	4.93	100	0
2	30	0.256	1.21	24.45	75.55
3	60	0.17	0.80	16.24	83.76
4	120	0.144	0.69	13.75	86.25
5	180	0.139	0.65	13.28	86.72
6	240	0.131	0.62	12.51	87.49

t – time, A – optical density, v – methylene blue concentration Ω - percentage of methylene blue decomposition.

Other experiments under the same conditions were carried out with the commercial photocatalysts CuO and TiO₂ (Sigma Aldrich) (tables 3-5) to compare the effectiveness of the CuO whiskers. The size of commercial copper oxide particles of less than 50 nm.

Table 3 – Photocatalytic activity of CuO particles in daylight

№	t, [min]	A	v, [mg/l]	v, [%]	Ω[%]
1C	0	1.028	4.84	100.00	0.00
2C	30	0.911	4.29	88.62	11.38
3C	60	0.902	4.25	87.74	12.26
4C	120	0.823	3.88	80.06	19.94
5C	180	0.745	3.51	72.47	27.53
6C	240	0.698	3.29	67.90	32.10

t – time, A – optical density, v – methylene blue concentration Ω - percentage of purified liquid.

Table 4 – Photocatalytic activity of CuO particles in UV light

№	t, [min]	A	v, [mg/l]	v, [%]	Ω[%]
1C	0	1.025	4.83	100.00	0.00
2C	30	0.926	4.36	90.34	9.66
3C	60	0.662	3.12	64.59	35.41
4C	120	0.647	3.05	63.12	36.88
5C	180	0.525	2.47	51.22	48.78
6C	240	0.496	2.34	48.39	51.61

t – time, A – optical density, v – methylene blue concentration Ω - percentage of purified liquid.

Titanium oxide (IV) - a semiconductor with a wide band gap 3.2 eV [16]. The size of the used commercial titanium oxide particles was 21 nm. The experiment with titanium oxide was carried out under ultraviolet light, since the band gap of titanium oxide does not allow to work under the visible light range.

Table 5 – Photocatalytic activity of TiO₂ in UV light

№	t, [min]	A	v, [mg/l]	v, [%]	Ω[%]
1T	0	1.046	4.93	100.00	0.00
2T	30	0.958	4.51	91.59	8.41
3T	60	0.170	0.80	16.25	83.75

t – time, A – optical density, v – methylene blue concentration Ω - percentage of purified liquid.

TiO₂ almost completely cleaned the sample from pollutant in one hour.

Comparative analysis of the photocatalytic activity of CuO whiskers and particles are shown in Figure 5 and 6 for ultraviolet and visible light, respectively.

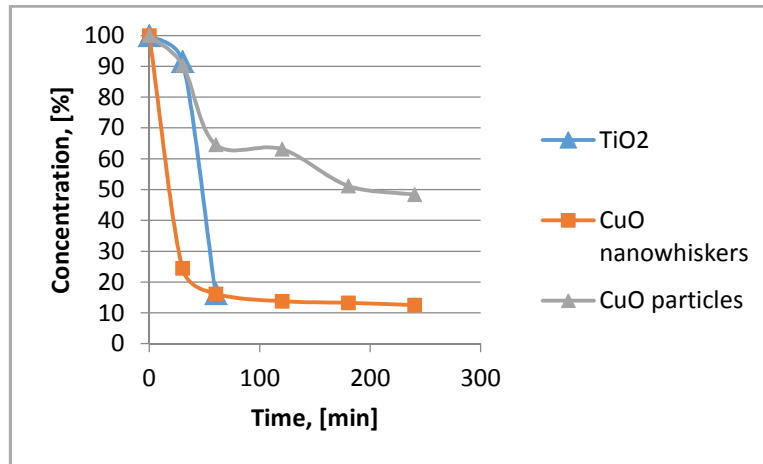


Figure 5 – Diagram of photocatalytic decomposition of methylene blue under UV light

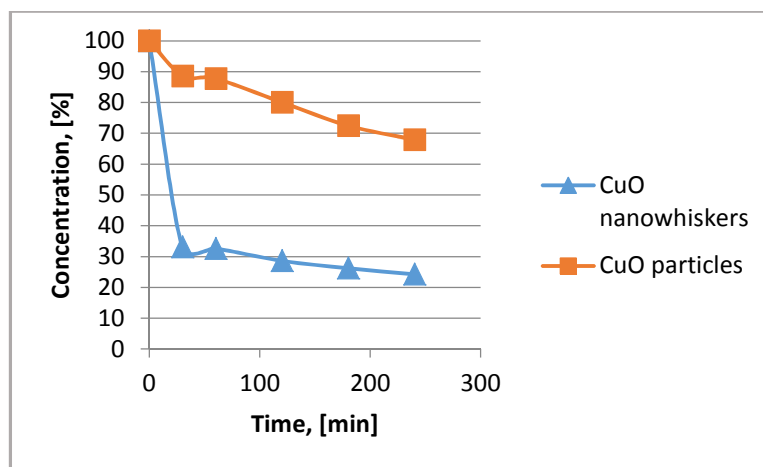


Figure 6 – Diagram of photocatalytic decomposition of methylene blue under visible light

The graphs show that the decomposition of methylene blue is provided by all photocatalysts. The titanium oxide is more active under UV light, it is almost completely decompose methylene blue just in 1 hour but it does not work under the visible light. CuO nanowhiskers decompose 75% of methylene blue, this is the best result under visible light. Commercial CuO nanoparticles showed lower activity than whiskers.

4. Conclusion

In the work the analysis of photocatalytic properties of CuO nanowhiskers and commercial photocatalysts such as copper oxide and titanium oxide nanoparticles was carried out. Due to structural compliance of chromophores and used in this work methylene blue, it can be assumed that the photocatalyst based on copper oxide whiskers can decompose substances such as rhodamine, acridine and substances with similar chemical structure. The degradation of polyaromatic hydrocarbons such as anthracene, phenol and ethylene glycol is also possible.

The comparison of photocatalytic properties with commercial photocatalysts showed that CuO whisker structures have high photocatalytic potential for further use. Methods for their preparation and separation from water are relatively simple and inexpensive.

Acknowledgements

This work has been performed with assistance of a grant of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, the resolution No. 220, in Togliatti State University, the contract No. 14.B25.31.0011.

References

- [1] G. Zu, J. Shen, W. Wang, L. Zou, Y. Lian and Z. Zhang, Silica–titania composite aerogel photocatalysts by chemical liquid deposition of titania onto nanoporous silica scaffolds, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 5400–5409.
- [2] B.Y. Yu and S.-Y. Kwak, Carbon quantum dots embedded with mesoporous hematite nanospheres as efficient visible light-active photocatalysts, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 8345–8353.
- [3] Y. Zhang, L. Jin, K. Sterling, Z. Luo, T. Jiang, R. Miao, C. Guild and S.L. Suib, Potassium modified layered $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Ln: La, Nd, Sm, Eu) materials: efficient and stable heterogeneous catalysts for biofuel production, *Green Chem.* 17 (2015) 3600-3608.
- [4] Majzik E. S., Tóth F., Benke L. and Kiss Z., SPE-LC-MS-MS determination of phenoxy acid herbicides in surface and ground water, *Chroma*. 63 (2006) S105-S109.
- [5] Barbash J., Thelin G., Kolpin D. and Gilliom R., Major herbicides in ground water: results from the National Water-Quality Assessment, *J. Environ. Qual.* 30 (2001) 831-845.
- [6] Gupta S. and Tripathi M., A review of TiO_2 nanoparticles, *Chin. Sci. Bull.* 56 (2011) 1639-1657.
- [7] Lazar M., Varghese S. and Nair S., Photocatalytic water treatment by titanium dioxide: Recent updates, *Catalysts*. 2 (2012) 572-601.
- [8] Ran J., Zhang J., Yu J., Jaroniec M. and Qiao S. Z., Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7787-7812.
- [9] Jin Q., Fujishima M., Iwazuk A., Nolan M. and Tada H., Loading effect in copper(II) oxide cluster-surface-modified titanium(IV) oxide on visible- and UV-light activities, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 23848-23857.
- [10] An X., Liu H., Qu J., Moniz S. J. A. and Tang J., Photocatalytic mineralisation of herbicide 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid: enhanced performance by triple junction Cu- TiO_2 - Cu_2O and the underlying reaction mechanism, *New. J. Chem.* 39 (2015) 314-320.
- [11] Roslan N. A., Lintang H. O. and Yuliati L., Enhanced photocatalytic performance of copper-modified titanium dioxide prepared by UV reduction method, *Adv. Mater. Res.* 1112 (2015) 180-183.
- [12] Yang J., Wang D., Han H. and Li C., Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1900-1909.
- [13] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky and M. T. Czyzyk, Electronic structure of Cu_2O and CuO , *Phys. Rev. B*. 38 (1988) 11322-11330.
- [14] Dorogov M.V., Priezheva A.N., Vlassov S., Kink I., Shulga E., Dorogin L.M., Lohmus R., Tyurkov M.N., Vikarchuk A.A. and Romanov A.E., Phase and structural transformations in annealed copper coatings in relation to oxide whisker growth, *Appl. Surf. Sc.* 346 (2015) 423-427.
- [15] M.V. Dorogov, O.A. Dovzhenko, N.N. Gryzunova, A.A. Vikarchuk and A.E. Romanov, New functional materials based on nano- and micro-objects with developed surface, *Acta Physica Polonica A*. 128(4) (2015) 503-505.
- [16] S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende and J. K. Stolarczyk, photocatalytic reduction of CO_2 on TiO_2 and other semiconductors, *Angewandte chem. international edition*. 52(29) (2013) 7372–7408.



Transparent ZnO-coated polydimethylsiloxane-based material for photocatalytic purification applications

I. M. Sosnin, S. Vlassov, E. G. Akimov, V. I. Agenkov, L. M. Dorogin

© American Coatings Association 2020

Abstract We describe production and photocatalytic properties of a material based on polydimethylsiloxane (PDMS) as a carrier substrate coated with microparticles of zinc oxide (ZnO). The ZnO microparticles are fabricated by our original hydrothermal method and intentionally have a defect structure. According to our understanding, this peculiar defect structure contributes to the greatly enhanced photocatalytic properties of the ZnO material. The resulting photocatalyst demonstrates high activity under visible light (410 nm) in the process of phenol degradation in water solution, while generally ZnO is inactive below the UV range. In addition, we compare the photocatalytic activity of our ZnO/PDMS composite to that of the same ZnO powder suspension in a similar setup. We find that the same activity is achieved by three orders of magnitude smaller amount of ZnO in our composite compared to the powder suspension. The ZnO/PDMS interface exhibits sufficiently strong bonding for stable operation that is ensured during material production. The obtained photocatalytic material preserves the transparency of PDMS due to the low amount of attached ZnO (about 0.1% by mass). The transparency of the

photocatalytic ZnO/PDMS material enables easy performance upgrades by constructing multilayer or manifold fluid treatment devices.

Keywords Coating, Photocatalysis, Adhesion, Polydimethylsiloxane, Visible light

Introduction

Water pollution is a serious problem tightly related to industrial activities and extensive use of synthetic materials worldwide. Phenolic compounds are among the chemicals of major concern in this regard.¹ Phenol is an important industrial chemical produced on a large scale from petroleum and is widely used as a precursor to many important materials.² At the same time, phenolic compounds have been enlisted by the United States Environmental Protection Agency (US EPA) and the European Union (EU) as pollutants of priority concern and noted to be toxic causing severe short- and long-term effects in humans and animals.^{3,4} In particular, phenol and its vapors are corrosive to the eyes, the skin, and the respiratory tract, and they can cause systemic poisoning and harmful effects to the central nervous system and heart, resulting in dysrhythmia, seizures, and coma.^{2,5-7} Long-term or repeated exposure of the substance may have harmful effects on the liver and kidneys.⁸

Among the methods of purification of wastewater from toxic organic substances, photocatalysis is an attractive technology that while being environmentally friendly demonstrates high efficiency in degradation of various organic pollutants⁹ including phenols^{10,11} without formation of toxic byproducts. Unlike other advanced oxidation processes (AOP), photocatalysis may utilize solar light as an energy source to initiate the degradation.

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s11998-019-00314-2>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

I. M. Sosnin, S. Vlassov, E. G. Akimov,
L. M. Dorogin (✉)
ITMO University, Kronverkskiy pr., 49, St. Petersburg,
Russia 197101
e-mail: leonid.dorogin@majorrevision.com

I. M. Sosnin, E. G. Akimov, V. I. Agenkov
Togliatti State University, Belorusskaya Str., 14, Togliatti,
Russia 445020

L. M. Dorogin
Department of Industrial Engineering, University of
Padova, Via Gradenigo 6/a, 35131 Padua, Italy

Photocatalysis is based on interaction between semiconducting material, photons, and molecules of pollutants. If the photon energy is higher than the width of the band gap, electrons and holes from valence band move to conduction band, and then chemical oxidation of organic molecules takes place. Properties of semiconductor materials, such as a chemical composition, crystal structure, particle size,^{12–14} defect state,^{15–17} and shape, influence the band structure. At the present time, several photocatalytic materials are known including TiO₂,^{9,11,18} ZrO₂,¹⁹ CuO,^{20–24} and SnO₂.²⁵ Many of them have low toxicity, but a wide band gap (3.2–3.4 eV) prevents applications under visible (Vis) light that are possible when the width of the band gap is below 3 eV. Fabrication of low-toxic photocatalysts active under Vis light is implemented by doping with metal atoms²⁶ or by modification of defect states.^{16,27,28}

In this work, we describe the production of a photocatalytic device operating in the Vis range built with ZnO particles deposited on the surface of polydimethylsiloxane (PDMS) as a carrier. To achieve this effect, we employ enhanced photocatalytic characteristics of ZnO with specific dislocation structure produced by our original and recently patented method.²⁹ Such modified ZnO in powder form demonstrated high efficiency in phenol degradation under stimulated solar light that contained both Vis and UV radiation.³⁰ In the present work, we compare the efficiency of ZnO/PDMS composite to that of ZnO in the form of a particle suspension. The choice of materials is conditioned by several important criteria. Zinc oxide belongs to photocatalysts with low toxicity and can display oxidation activity under Vis light due to a certain defect structure.^{12–14} Moreover, ZnO particles display prominent antibacterial properties^{31,32} that should protect a photocatalytic device from biofouling. PDMS-based composites gained increased attention in recent years,³³ for efficiency in immobilization of photocatalysts^{34,35} and transparency both in UV and Vis range.

Experimental

The main stages of the preparation and operation of the ZnO/PDMS photocatalytic device are schematically shown in Fig. 1.

Sample preparation

Polydimethylsiloxane (PDMS) samples were prepared using Sylgard 184 Silicone Elastomer Kit (Dow Corning, USA) that consisted of two components (base and curing agent). The samples were obtained by mixing the base and curing agent in the ratio of 10:1 followed by heating at 115°C for 45 min. The samples were cylindrical slabs of 4 cm diameter with a total mass of

each sample of 10 g. Zinc oxide particles were fabricated by our original hydrothermal method consisting of decomposition of zinc hydroxide in a solution of water and ethylene glycol (see reference (29) for details). PDMS-ZnO composite was created by depositing ZnO particles onto the PDMS sample mechanically. Excess ZnO was removed by treating samples in an ultrasonic bath for 10 min.

Characterization

The materials used in production were investigated by several methods. Shape and size of obtained particles and surface of PDMS-ZnO samples were studied with scanning electron microscope (SEM) (Carl Zeiss Sigma, Germany). UV/Vis absorption spectra of ZnO/PDMS samples were measured with Promecolab PE-5400 UV spectrophotometer (Russia). Structure studies of ZnO were realized with X-ray diffraction, Shimadzu XRD 7000 (Japan). Elemental composition of samples was analyzed with EDX-8000 Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer Shimadzu (Japan). Brunauer–Emmett–Teller (BET) analysis of specific surface area was carried out with Thermo Scientific Surfer (USA). Elemental analysis was performed with EDX (EDX-8000 Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer Shimadzu, Japan). Wetting contact angle with water was measured by the circle method.³⁶

Photocatalytic tests

Photocatalytic activity was studied under ultraviolet and visible light for the process of oxidation of phenol dissolved in water. Phenol concentration was measured with a Shimadzu RF-6000 spectrofluorophotometer (Shimadzu, Japan). Either ZnO powder or PDMS/ZnO composite was placed in a glass flask with water solution containing 1 ppm of phenol. Luminescent lamp (365 nm, 18 W) was used as a light source. For Vis light tests, UV filter was added to isolate the system from UV light and conduct the measurements under Vis light only (Fig. 2) in the range of wavelengths from 410 nm and above.

Results and discussion

According to our SEM observation and XRD diffraction, ZnO powder consisted of particles mainly in the size range of approx. 100–400 nm (Fig. 3a) with wurtzite structure (Fig. 3b). Average crystal size according to our XRD data was 60 nm, meaning that the particles consisted of few crystallites. The EDX analysis revealed only the presence of Zn and O.

The obtained elastomers coated with ZnO particles were optically transparent (Fig. 4a). Concentration of

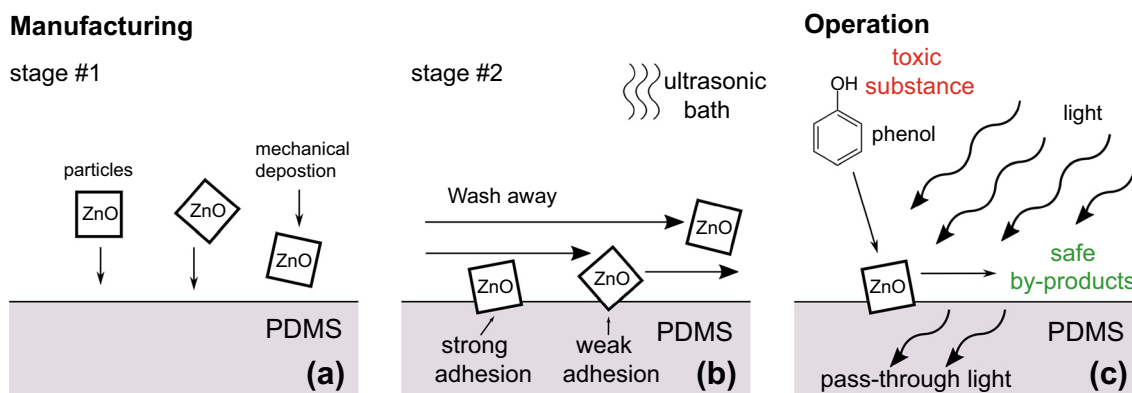


Fig. 1: Main stages of the ZnO/PDMS photocatalytic device manufacturing and exploitation: (a) deposition of ZnO particles onto PDMS substrate, (b) removing the excess ZnO particles, and (c) photocatalytic operation

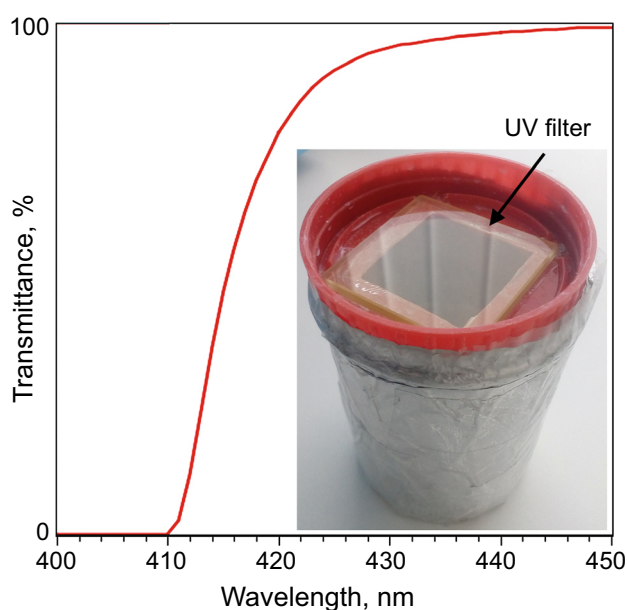


Fig. 2: Experimental cell (inset) for photocatalytic tests with optical characteristics of the UV filter used for measurements in the Vis range

ZnO in PDMS/ZnO composite was approx. 0.1% by weight. We found that at concentrations higher than 0.1%, ZnO particles would not stick properly to PDMS. Specific surface area of $9.1 \pm 0.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ was found for the composite by BET analysis. The presence of ZnO on the surface of PDMS did not affect the wettability of the material. The contact angle of water droplet both for coated and uncoated PDMS was $98^\circ \pm 3^\circ$ (Figs. 4b and 4c).

According to our photocatalytic activity tests, the ZnO particles were active not only under UV radiation as is generally expected for ZnO material, but also under Vis light (Fig. 5). Moreover, we found that under Vis light, activity of the ZnO particles in the form of coating was well above that of a ZnO powder. To achieve the similar phenol decomposition rate that

is obtained with 1 g of free powder per liter of polluted water, the total amount of ZnO on the surface of PDMS-ZnO composite had to be only 0.003 g per liter (Fig. 5a). When such small amount was tested in the form of free powder, no considerable decomposition was detected under Vis light. The possible explanation for the observed activity difference between powder and coating forms is that the fixing of photocatalysts on a carrier prevents agglomeration of its particles that otherwise would reduce photocatalytic activity as shown in reference (37).

Decomposition rate under UV light was noticeably higher, especially for the free powder form (Fig. 5). In general, observed decomposition rate can be relatively well approximated with exponential decay and expressed by rate constant k as follows:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

where k is rate constant of degradation of phenol, 1/h, C_0 is initial concentration of phenol, mol/L, C is concentration of phenol at measuring moment, mol/L, and t is duration of photocatalytic process until phenol concentration value C , hour.

For Vis light (Fig. 5a), the rate constant was similar for both forms of ZnO: $k_{\text{ZnO}} = 0.052 \text{ h}^{-1}$ for 1 g of ZnO powder and $k_{\text{PDMS/ZnO}} = 0.056 \text{ h}^{-1}$ for the ZnO/PDMS composite. Under UV light (Fig. 5b), $k_{\text{ZnO}} = 1.996$, ZnO/PDMS composite $k_{\text{PDMS/ZnO}} = 0.107 \text{ h}^{-1}$.

We also performed additional measurements for lower concentrations of ZnO particles. When the amount of ZnO on PDMS was reduced five times (from 0.1% to 0.02% by weight), the rate of phenol oxidation under UV light decreased from 0.107 to 0.005 h^{-1} (Figure S1 in Supporting Information). When the concentration of ZnO powder in suspension setup was reduced to 0.03 g/L and 0.003 g/L, the rate constants were decreased to $k_{\text{ZnO}} = 0.320 \text{ h}^{-1}$ and $k_{\text{ZnO}} = 0.101 \text{ h}^{-1}$, respectively, with the latter being very close to that of the ZnO/PDMS composite with 0.1% concentration (See Figure S2 in Supporting Information). These results indicate that the depen-

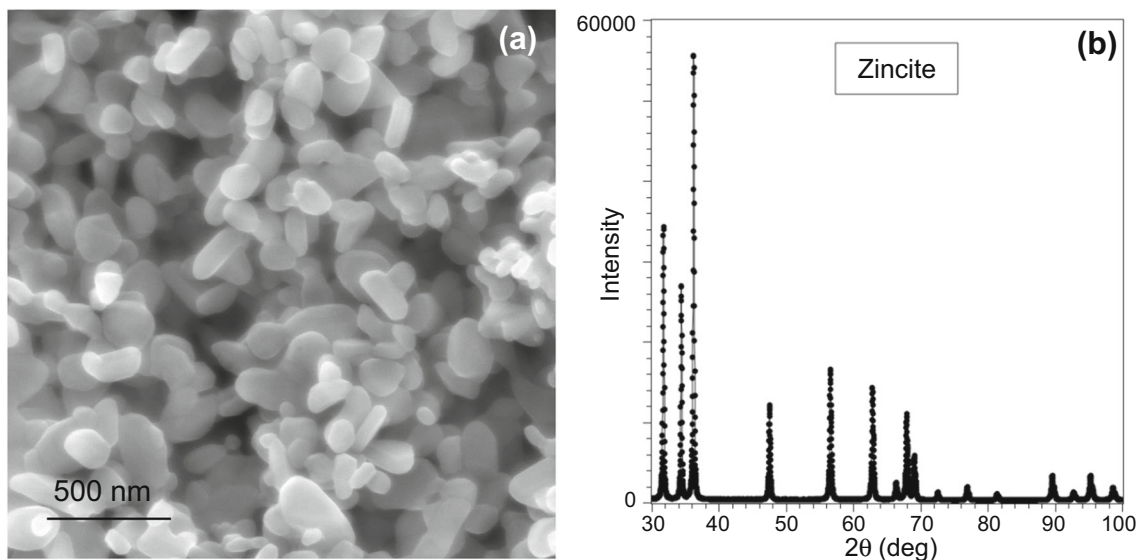


Fig. 3: Microstructural analysis of ZnO photocatalyst particles: (a) SEM image and (b) XRD diffraction

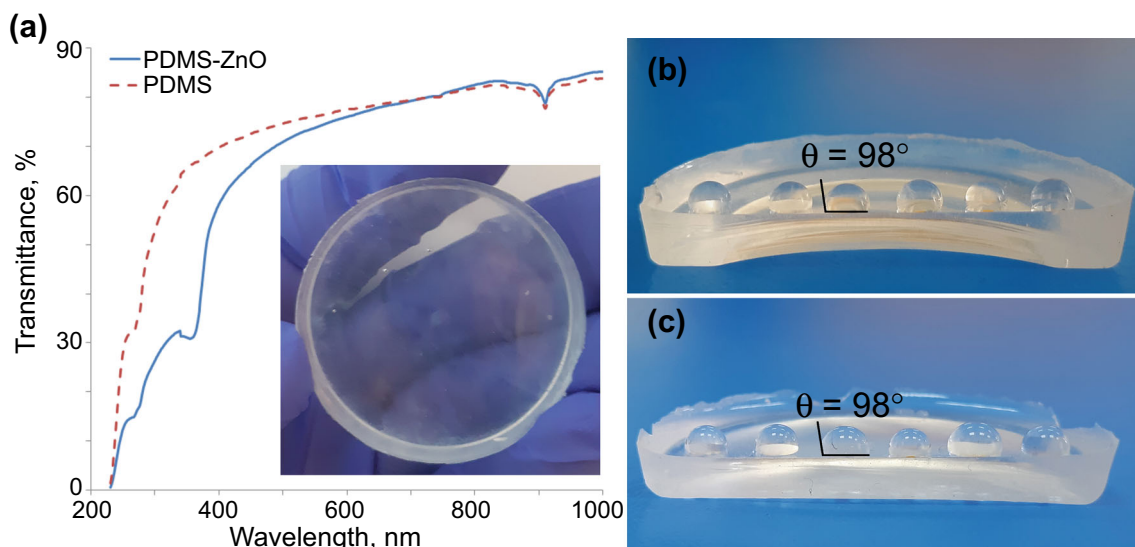


Fig. 4: Characteristics of the obtained PDMS samples: (a) general view; and contact angle of water droplets on (b) pristine PDMS before coating, and (c) PDMS coated with ZnO particles

dence of phenol degradation on ZnO concentration is not linear. Finding the accurate dependence requires additional studies and lies outside the scope of the present work. Moreover, as a checkpoint, we made sure that pure PDMS material without ZnO particles did not show any decomposition activity under UV light.

We conclude that under Vis light, ZnO/PDMS composite is significantly more effective than free ZnO powder suspension. Moreover, attachment to PDMS allows problems to be overcome that are typically associated with filtration of nano- and microparticles from water after photocatalysis performed with ceramic membranes as carriers. Remarkably, due to the very low amount of attached ZnO, ZnO/PDMS

material remained transparent, opening an opportunity to create a multilayer photocatalytic cell, consisting of several ZnO/PDMS composites divided by gap to allow water flow. It should be noted that ZnO/PDMS material described in the present work is more suitable for the final-stage purification of wastewater at low phenol concentration (1 ppm). At 10 ppm, the oxidation rate decreased ten times as demonstrated in Figure S4 in Supporting Information.

To gain a better understanding of the reasons behind photocatalytic activity of our ZnO in Vis range, we measured the bandgap width of the particles and found the value of 3.21 eV. It should be appreciated that the spectrophotometer shows the edge of absorption by the whole surface; therefore, we suppose that

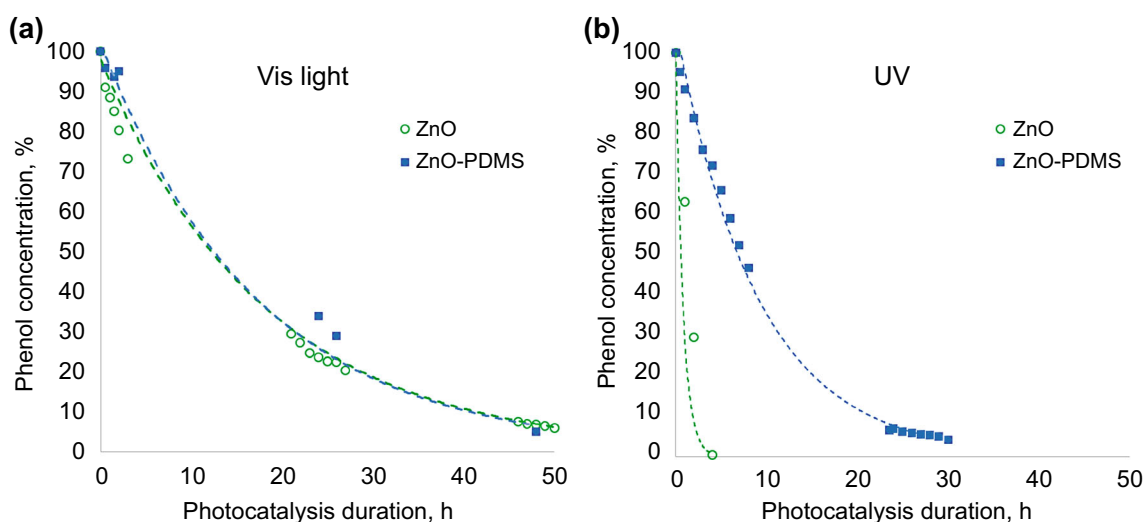


Fig. 5: Photocatalytic activity of ZnO powder and PDMS-ZnO composite in the process of phenol decomposition in water. (a) Under Vis light and (b) under UV light. Note that the amount of ZnO in one liter was 1 g for free powder and only 0.003 g for PDMS-ZnO composite

this value characterizes the average band gap of the whole area. Since the photocatalysis occurred under the 410 nm light (2.9 eV), we suppose, that due to defects of crystal lattice, there are areas on the surface of the particles with different band gaps. There are a number of works describing that the defect state of ZnO influences its photocatalytic activity under Vis light.^{17,28,38}

In addition, we performed the analysis of dislocation structure by Williamson Hall X-ray analysis.³⁹ The dependence of tangent of Bragg angle on half-width of X-ray reflections is linear (Figure S3 in Supporting Information), which indicates accumulation of dislocations in grain boundaries of particles. Dislocations create additional energy levels inside the band gap, and accumulation of energy levels leads to the fusion of the levels. As a result, areas with distorted crystal lattice and decreased width of band gap appear on the surface of the particles. The measured dislocation density was found to be $0.18 \times 10^{15} \text{ m}^{-1}$ and microstress in the particles $\varepsilon_0 = 0.0005$.

Finally, let us note on the recyclability of the described ZnO/PDMS composite material. Despite being nontoxic for the environment, silicone materials have poor biodegradability. Most commonly, silicones can be recycled at specialized private recycling plants. Simple recycling can include cleaning or shredding into small flakes followed by direct dispersing of the flakes in raw silicone prepolymer before curing. More advanced and expensive recycling routines involve heat-assisted decomposition with silicone oil as the possible output. Powder from simple silicone combustion could also be used for the fabrication of superhydrophobic surfaces.⁴⁰ The ZnO/PDMS photocatalyst material could be recycled in a similar manner with ZnO in mind. After recycling with embedded ZnO, the

freshly recycled material would have slightly increased stiffness and possibly increased hydrophobicity.³³ Finally, our reported ZnO particles can be potentially used in anticorrosive coatings⁴¹ and other applications, as briefly discussed in the Supporting Information.

Conclusions

We tested photocatalytic activity of sub-micron (200–400 nm) ZnO particles with a special defective structure for the process of phenol degradation in water. ZnO particles were tested in the form of a free powder suspension and in the form of a coating on a PDMS carrier. It was found that when deposited on PDMS, photocatalytic activity of ZnO was significantly higher than that of a free powder both under UV and Vis light. However, the effect was especially pronounced in the Vis range. Three orders of magnitude lower amount of ZnO was required when deposited on PDMS to achieve the same phenol degradation rate as in the case of ZnO powder suspension. The rate of photocatalytic decomposition of phenol under UV light was still higher than under Vis light, especially in the case of the powder suspension. Notably, UV light catalysis was found to be less sensitive to particle agglomeration in the ZnO suspension. Due to the very low amount of attached ZnO, ZnO/PDMS material remained optically transparent, opening an opportunity to create a multilayer photocatalytic cell, consisting of several ZnO/PDMS composites divided by gap to allow water flow. Our research indicates that ZnO/PDMS composite could serve as a highly efficient photocatalyst for water purification from organic contaminant under Vis light.

Acknowledgments This work was supported by grant of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, State Task 16.2314.2017/4.6 (Fabrication and testing of ZnO photocatalysts) and Russian Science Foundation Project Grant 18-19-00645 “Adhesion of polymer-based soft materials: from liquid to solid” (Fabrication and surface characterization of ZnO/PDMS photocatalytic device).

References

- Anku WW, Mamo MA, Govender PP, “Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods.” *Phenolic Compounds—Natural Sources, Importance and Applications*, 2017
- Weber M, Weber M, Kleine-Boymann M, “Phenol.” *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society, 2004
- Mahugo-Santana, C, Sosa-Ferrera, Z, Torres-Padrón, ME, Santana-Rodríguez, JJ, “Analytical Methodologies for the Determination of Nitroimidazole Residues in Biological and Environmental Liquid Samples: A Review.” *Anal. Chim. Acta*, **665** 113–122 (2010)
- Bruce, RM, Santodonato, J, Neal, MW, “Summary Review of the Health Effects Associated With Phenol.” *Toxicol. Ind. Health*, **3** 535–568 (1987)
- Windholz, M, *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemical, Drugs and Biologicals*. Merck and Co., Rahway (1983)
- Parikh, TJ, “Acute Concentrated Phenol Dermal Burns: Complications and Management.” *Indian J. Crit. Care Med.*, **19** 280–282 (2015)
- Warner, MA, Harper, JV, “Cardiac Dysrhythmias Associated with Chemical Peeling with Phenol.” *Anesthes*, **62** 366–367 (1985)
- Anon, International Chemical Safety Cards (ICSCs)
- Lee, S-Y, Park, S-J, “TiO₂ Photocatalyst for Water Treatment Applications.” *J. Ind. Eng. Chem.*, **19** 1761–1769 (2013)
- Laoufi, NA, Tassalit, D, Bentahar, F, “The Degradation of Phenol in Water Solution by TiO₂ Photocatalysis in a Helical Reactor.” *Global NEST Journal*, **10** 404–418 (2008)
- Brooms, TJ, Onyango, MS, Ochieng, A, “Photodegradation of Phenol Using TiO₂, ZnO and TiO₂/ZnO Catalysts in an Annular Reactor.” *J. Water Chem. Technol.*, **39** 155–160 (2017)
- Cernuto, G, Masciocchi, N, Cervellino, A, Colonna, GM, Guagliardi, A, “Size and Shape Dependence of the Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanocrystals: A Total Scattering Debye Function Study.” *J. Am. Chem. Soc.*, **133** 3114–3119 (2011)
- Kar, A, Sain, S, Kundu, S, Bhattacharyya, A, Pradhan, SK, Patra, A, “Influence of Size and Shape on the Photocatalytic Properties of SnO₂ Nanocrystals.” *ChemPhysChem*, **16** 1017–1025 (2015)
- Zhang, X, Qin, J, Xue, Y, Yu, P, Zhang, B, Wang, L, Liu, R, “Effect of Aspect Ratio and Surface Defects on the Photocatalytic Activity of ZnO Nanorods.” *Sci. Rep.*, **4** 4596 (2014)
- Baruah, S, Sinha, SS, Ghosh, B, Pal, SK, Raychaudhuri, AK, Dutta, J, “Photoreactivity of ZnO Nanoparticles in Visible Light: Effect of Surface States on Electron Transfer Reaction.” *J. Appl. Phys.*, **105** 074308 (2009)
- Bora, T, Sathe, P, Laxman, K, Dobretsov, S, Dutta, J, “Defect Engineered Visible Light Active ZnO Nanorods for Photocatalytic Treatment of Water.” *Catal. Today*, **284** 11–18 (2017)
- Wang, J, Liu, P, Fu, X, Li, Z, Han, W, Wang, X, “Relationship Between Oxygen Defects and the Photocatalytic Property of ZnO Nanocrystals in Nafion Membranes.” *Langmuir*, **25** 1218–1223 (2009)
- Yang, HG, Liu, G, Qiao, SZ, Sun, CH, Jin, YG, Smith, SC, Zou, J, Cheng, HM, Lu, GQ, “Solvothermal Synthesis and Photoreactivity of Anatase TiO₂ Nanosheets with Dominant 001 Facets.” *J. Am. Chem. Soc.*, **131** 4078–4083 (2009)
- Basahel, SN, Ali, TT, Mokhtar, M, Narasimharao, K, “Influence of Crystal Structure of Nanosized ZrO₂ on Photocatalytic Degradation of Methyl Orange.” *Nanoscale Res. Lett.*, **10** 73 (2015)
- Xu, H, Wang, W, Zhu, W, “Shape Evolution and Size-Controllable Synthesis of Cu₂O Octahedra and their Morphology-Dependent Photocatalytic Properties.” *J. Phys. Chem. B*, **110** 13829–13834 (2006)
- Ai, Z, Zhang, L, Lee, S, Ho, W, “Interfacial Hydrothermal Synthesis of Cu@Cu₂O Core–Shell Microspheres with Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity.” *J. Phys. Chem. C*, **113** 20896–20902 (2009)
- Huang, L, Peng, F, Yu, H, Wang, H, “Preparation of Cuprous Oxides with Different Sizes and their Behaviors of Adsorption, Visible-Light Driven Photocatalysis and Photocorrosion.” *Solid State Sci.*, **11** 129–138 (2009)
- Cheng, Y, Lin, Y, Xu, J, He, J, Wang, T, Yu, G, Shao, D, Wang, W-H, Lu, F, Li, L, Du, X, Wang, W, Liu, H, Zheng, R, “Surface Plasmon Resonance Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity in Cu Nanoparticles Covered Cu₂O Microspheres for Degrading Organic Pollutants.” *Appl. Surf. Sci.*, **366** 120–128 (2016)
- Hossain, MM, Shima, H, Islam, M, Hasan, M, Lee, M, “Novel Synthesis Process for Solar-Light-Active Porous Carbon-Doped CuO Nanoribbon and its Photocatalytic Application for the Degradation of an Organic Dye.” *RSC Adv.*, **6** 4170–4182 (2016)
- Al-Hamdi, AM, Rinner, U, Sillanpää, M, “Tin Dioxide as a Photocatalyst for Water Treatment: A Review.” *Process Saf. Environ. Prot.*, **107** 190–205 (2017)
- Aba-Guevara, CG, Medina-Ramírez, IE, Hernández-Ramírez, A, Jáuregui-Rincón, J, Lozano-Álvarez, JA, Rodríguez-López, JL, “Comparison of Two Synthesis Methods on the Preparation of Fe, N-Co-Doped TiO₂ Materials for Degradation of Pharmaceutical Compounds Under Visible Light.” *Ceram. Int.*, **43** 5068–5079 (2017)
- Al-Sabahi, J, Bora, T, Al-Abri, M, Dutta, J, “Controlled Defects of Zinc Oxide Nanorods for Efficient Visible Light Photocatalytic Degradation of Phenol.” *Materials*, **9** 238 (2016)
- Wang, J, Wang, Z, Huang, B, Ma, Y, Liu, Y, Qin, X, Zhang, X, Dai, Y, “Oxygen Vacancy Induced Band-Gap Narrowing and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO.” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4** 4024–4030 (2012)
- Russian Patent, “Method of Obtaining A Photocatalizer Based On Zinc Oxide” Ru 2 678 983 C1. In: Sosnin, IM, Vickarchuk, AA, Malkin, VS, Belko, VL. Valid from: 25 April 2018
- Sosnin IM, Romanov AE, Kartavtseva E, Yu, Vickarchuk AA “Photocatalytic Method and Equipment for Purification of Water Waste Contaminated with Phenol to Threshold Limit Value.” *ELPIT*, pp. 289–98. (2017)
- Brayner, R, Ferrari-Iliou, R, Brivois, N, Djediat, S, Benedetti, MF, Fiévet, F, “Toxicological Impact Studies

- Based on *Escherichia coli* Bacteria in Ultrafine ZnO Nanoparticles Colloidal Medium.” *Nano Lett.*, **6** 866–870 (2006)
32. Ozkan, E, Allan, E, Parkin, IP, “White-Light-Activated Antibacterial Surfaces Generated by Synergy Between Zinc Oxide Nanoparticles and Crystal Violet.” *ACS Omega*, **3** 3190–3199 (2018)
 33. Jin, X, Deng, M, Kaps, S, Zhu, X, Hölken, I, Mess, K, Adelung, R, Mishra, YK, “Study of Tetrapodal ZnO-PDMS Composites: A Comparison of Fillers Shapes in Stiffness and Hydrophobicity Improvements.” *PLOS ONE*, **9** e106991 (2014)
 34. Hickman, R, Walker, E, Chowdhury, S, “TiO₂-PDMS Composite Sponge for Adsorption and Solar Mediated Photodegradation of Dye Pollutants.” *J. Water Process Eng.*, **24** 74–82 (2018)
 35. Lamberti, A, “Microfluidic Photocatalytic Device Exploiting PDMS/TiO₂ Nanocomposite.” *Appl. Surf. Sci.*, **335** 50–54 (2015)
 36. Law, K-Y, Zhao, H, *Surface Wetting: Characterization, Contact Angle, and Fundamentals*. Springer, Cham (2016)
 37. Li, G, Lv, L, Fan, H, Ma, J, Li, Y, Wan, Y, Zhao, XS, “Effect of the Agglomeration of TiO₂ Nanoparticles on their Photocatalytic Performance in the Aqueous Phase.” *J. Colloid Interface Sci.*, **348** 342–347 (2010)
 38. Lv, Y, Pan, C, Ma, X, Zong, R, Bai, X, Zhu, Y, “Production of Visible Activity and UV Performance Enhancement of ZnO Photocatalyst via Vacuum Deoxidation.” *Appl. Catal. B*, **138–139** 26–32 (2013)
 39. Williamson, GK, Hall, WH, “X-ray Line Broadening from Filled Aluminium and Wolfram.” *Acta Metall.*, **1** 22–31 (1953)
 40. Shen, L, Qiu, W, Liu, B, Guo, Q, “Stable Superhydrophobic Surface Based on Silicone Combustion Product.” *RSC Adv.*, **4** 56259–56262 (2014)
 41. Munger, CG, Vincent, LD, *Corrosion Prevention by Protective Coatings*. 2nd ed.
- Publisher’s Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

AN INTERVENTION OF SILVER FROM NANOPARTICLES IN MURINE COPPER TURNOVER

N.A. Rozhkova¹, I.M. Sosnin^{1,2}, Y.A Orlov^{1,4}, T.P. Sankova^{1,4}, E.Y. Ilyechova^{1,3,4},
M.R. Shafeev², L.V. Puchkova^{1,3,4*}, A.E. Romanov^{1,2}

¹ITMO University, Kronverksky av. 49, St. Petersburg, 197101, Russia

²Togliatti State University, Belorusskaya str. 14, 445667, Togliatti, Russia

³Institute of Experimental Medicine, Pavlov str. 12, St. Petersburg, 197376, Russia

⁴Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,

Politechnicheskaya str. 29, St. Petersburg, 195251, Russia

*e-mail: puchkovalv@yandex.ru

Abstract. Silver nanoparticles (SNP) were fabricated by method of chemical reduction of silver ions to Ag(0) in aqueous solution in the presence of surfactant micelles. Hydrazine hydrate was used as a reducing agent. Solution of SNP had brown-yellow color; median linear size of SNP was approximately 35 nm: and they showed absorption maximum at 420 nm. Toxicity of the SNP was tested in *E. coli* K802 cells. The particles displayed antimicrobial activity. Effect of SNP on mammalian copper metabolism was tested in mice. Atomic silver was found in blood serum, it was taken up by hepatocytes, inserted to active centers of ceruloplasmin, secreted to blood, and excreted through bile and urine. After cancellation of the SNP injections, silver concentration decreased in extracellular fluids. It is likely that SNP were corroded to form Ag(I), which integrated to copper turnover. The effects of silver intervention in copper metabolism of mammals as well as using SNP to trace copper transfer are discussed.

1. Introduction

Silver nanoparticles (SNP) are modern functional materials, which are widely used in many branches of human activity [1]. SNP are fabricated by various methods based on chemical, physical or biological synthesis [2]. All the known SNP possess antimicrobial properties irrespective of the method of their fabrication. Some of SNP also demonstrate antitumor activity *in vivo* and *in vitro* [3]. These properties cause the high demand for SNP synthesis and characterization. Despite the shortage of studies of SNP impact on human health it is generally believed that SNP toxicity in mammals is low. However, commercialization of nanoparticles might offer possible risks once they are liberated in the environment, raising the probability of potential influence of SNP on mammals. So, it is not sufficient to evaluate perspective SNP only from the points of low fabrication costs and antimicrobial properties; potential risks of influence on humans should also be studied.

At present, there are no conventional assays to evaluate SNP toxicity in mammals. It has been shown in many studies that SNP exhibit toxicity towards the cultured human cells of various origins. SNP are absorbed by the cells, accumulated in phagolysosomes and induce apoptosis [4]. However, cultured cells may not be viewed as a relevant model for evaluating SNP toxicity in humans. Using of zebrafish (*Danio rerio*) as an established animal model system for SNP toxicity assay is currently growing. Adult zebrafish and its developing embryos is a valuable model for nanoparticle toxicity assessment. Different types of parameters

(hatching achievement rate, developmental malformation of organs, damage in gill and skin, abnormal behavior (movement impairment), immunotoxicity, genotoxicity or gene expression, neurotoxicity, endocrine system disruption, reproduction toxicity and finally mortality) can be studied using zebrafish [5]. However, while the data from these investigations have important theoretical significance, they cannot be easily extrapolated to humans as fishes and mammals are phylogenetically distant groups and have many habitat-specific differences in their metabolism. There are also attempts to study acute SNP toxicity in laboratory rodents. SNP are applied by intravenous or intranasal injections in extreme concentrations. In these studies it has been shown that the toxicity of intravenously injected SNP is inversely related to their size. In mice, 40 nm particles did not exhibit toxicity while 10 nm SNP were highly toxicity [6]. However, 100 nm particles caused neurodegenerative changes after intranasal applications [7]. These studies indicate the potential toxicity of SNP, but they still are a poor model of typical human exposure to SNP in practical applications.

We think that the studies of SNP intervention in mammalian copper metabolism are among the most adequate estimates of SNP toxicity. Copper is a trace element, which is essential for all aerobic organisms. Its role as a cofactor of vitally important enzymes determines its biological significance [8]. On the contrary, silver is abiogenic (non-essential) element: up to now no biological process was described that would require silver. However, Ag(I), which is the only stable ion of silver in aqueous systems, is isoelectronic to Cu(I) and has a similar ionic radius. It is known that SNP corrode in biological media with the formation of Ag(I) [9]. Copper in the enzymes is tightly bound by preorganized coordination spheres, which are adapted to Cu(I) \leftrightarrow Cu(II) transitions of the copper ion in the catalytic redox cycle. In mammals, copper cofactors of cuproenzymes (catalytic copper) comprise the largest fraction of cellular copper. The turnover of copper in this fraction and the consequences of its disorders are well studied [10]. Another biological function of copper was discovered recently: copper takes part in cell signaling, regulation of proliferation, apoptosis, neovascularization and neurotransmission (regulatory copper) [11]. Localization of regulatory copper, its redox states, metabolic cycles, or the specific binding proteins are mostly unknown. The consequences of disturbances in the homeodynamics of the regulatory copper have not been studied either. Vital function of copper is combined with high toxicity of 'free' copper ions, which provoke formation of reactive oxygen species (ROS) and oxidative stress [10]. The conflict between the essential and toxic properties of copper is resolved by dedicated systems of copper transport in the cell and the extracellular fluids [10]. The proteins of this system 'pack' copper ions and safely transport them in Cu(I) state. Ag(I) ions, which are similar to Cu(I) ions, are mistakenly recognized by many copper transporters and intervene in the copper metabolism [12]. The intervention may result in decrease of cuproenzyme activity (Ag(I) may displace copper in active center but it cannot oxidize), disturbance in gene expression, cell cycle progression, tumor growth etc. (Ag(I) may substitute for Cu(I) in regulatory processes). The above considerations indicate that the specification of SNP should include the evaluation of SNP influence on mammalian copper metabolism.

In the present work new SNP species were fabricated by chemical synthesis and characterized by various methods. Antibacterial activity of SNP and ability of SNP to intervene in copper turnover in the body of laboratory mice were evaluated. The emergence of silver in blood serum, bile and urine was used as the main criterion for evaluation of SNP intervention in the copper turnover.

2. Objects and methods of characterization

2.1. Fabrication and characterization of SNP. Sigma Aldrich chemicals: silver nitrate (AgNO₃, CASN^o 7761-88-8), oleic acid (CASN^o 112-80-1), potassium hydroxide (CASN^o

1310-58-3), hydrazine hydrate ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, CAS№ 302-01-2), and distilled water prepared by distiller DE-10 (EMO, Saint-Petersburg Russia) were used.

SNP were fabricated by method of chemical reduction of silver ions [$\text{Ag(I)} \rightarrow \text{Ag(0)}$] in aqueous solution in the presence of surfactant micelles. During chemical reaction silver ions were reduced to atomic state, after that created atoms were agglomerated and crystallized to SNP. Micelles of potassium oleate absorbed on the particle surface and prevented nanoparticle agglomeration. Synthesis of SNP included several stages. At first, potassium hydroxide (0.84 g) was dissolved in 200 ml distilled water. Then 0.9 ml of oleic acid was added to prepared alkaline solution. The molar ratio of oleic acid and potassium hydroxide was 1:1. Mixture was blended with 500 rpm by magnetic stirrer US-1500A ULAB to complete dissolution of oleic acid and potassium oleate was synthesized. Surfactant foam was formed onto solution surface. Next, 1 ml of 1M aqueous AgNO_3 and 0.03 ml of $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ were added to micellar solution. The molar ratio of AgNO_3 and N_2H_4 was 1:1. During the synthesis the solution changed color from uncolored to brown-yellow. Stirring was processed for about 5 minutes. Then the solution was maintained in dark box during a day.

Linear sizes of SNP were measured by Laser Diffraction Particle Size Analyzer, Shimadzu SALD-2300, Japan. UV/vis absorption spectra were made by spectrophotometer, Promecolab PE-5400 UV, Russia. Studies of nanoparticle structure were performed with X-ray diffraction (XRD), Shimadzu XRD 7000, Japan.

2.2. Biomaterials and bio-objects. Biological objects were represented by bacterial cells (*E. coli* strain K802) and C57BL 7-9 week-old male mice (16-20 g body mass) purchased from nursery "Rappolovo" (Leningradskaya region, Russia). The methods of SNP application are described below.

E. coli cells were grown in liquid nutrient medium based on bovine serum hydrolyzate (Samson-Med, St. Petersburg) at 37 °C. At the end of exponential growth phase, cells were collected by centrifugation and resuspended in water. 50 μL of cell suspension were mixed with 950 μL of the SNP solution and incubated for various time intervals at 25 °C prior assessments. After the treatment the cells were titrated by successive 10-fold dilution method to assess cell viability by colony forming ability on agar plates. *E. coli* colonies were formed overnight at 37 °C, the results were expressed as colony formed units (CFU).

Animals were maintained in polycarbonate cages with wood shavings in a temperature-controlled facility (23 – 25 °C) under a 12:12-h light-dark cycle and 60 % humidity; food and water was provided *ad libitum*. Procedures involving the animals and their care were conducted in conformity with the institutional guidelines, which are in compliance with national (Order N267 of the Ministry of Health of the Russian Federation, June 19, 2003; Guide for the Use of Laboratory Animals, Moscow, 2005) and international laws and policies (EEC Council Directive 86/609, OJ L 358,1, December 12, 1987; Guide for the Use of Laboratory Animals, U.S. National Research Council, 1996).

Experiments were carried out on the three groups: mice were treated intraperitoneally with 0.03 μmol SNP per 1 g of body weight daily for 7 days, (Group 1, $n = 10$) and were assessed on day 7. Mice of group 2 ($n = 5$) received analogous injection for 7 days, followed by 9 days without treatment and assessed on day 16 of experiment. The intact untreated mice (Group 0, $n = 5$) were used as a common reference group for groups 1 and 2. The mice were sedated using diethyl ether vapor and were euthanized by cervical dislocation, which was performed by skilled personnel. Blood was collected from the eye vessels. Tissues samples were collected post mortem and stored at -80 °C before using. Serum samples were collected by centrifugation after clot formation. To collect bile samples, gallbladders were carefully separated, placed in Eppendorf type tube, minced with scissors, centrifuged for 15 min at 10000 \times g, and the supernatant (bile) was collected. Urine was collected during urination.

Specific activity of ceruloplasmin (Cp) was estimated by assay-in-gel methods. After non-denaturing 8% PAG electrophoresis, the gels were stained with *o*-dianisidine to determine the oxidase activity of Cp [13]. Atomic silver and copper concentration was measured by FAAS with electrothermal atomization and Zeeman correction of non-selective absorption by ZEE nit 650P spectrometer (AnalytikJena, Germany). For measurement of the atomic concentrations the samples were dissolved in pure HNO₃.

One-way ANOVA tests were performed with post hoc Bonferroni correction, and 95% confidence intervals were constructed using Excel software (Microsoft; Redmond, WA). Changes were considered significant at $P < 0.05$ level.

3. Results and discussion

3.1. Properties the fabricated silver nanoparticles. 5 mM solution of the fabricated SNP had brown-yellow color. Their UV/vis absorption spectra presented highly symmetric bands of absorption, with peak maxima at 420 nm (Fig. 1a), which indicated the excitation of surface plasmons typical of SNP and proved the formation of SNP. The size of nanoparticles varied from 30 to 55 nm as evidenced by laser diffractometry. More than 70% of the particles had the size in the range 35-38 nm. (Fig. 1b).

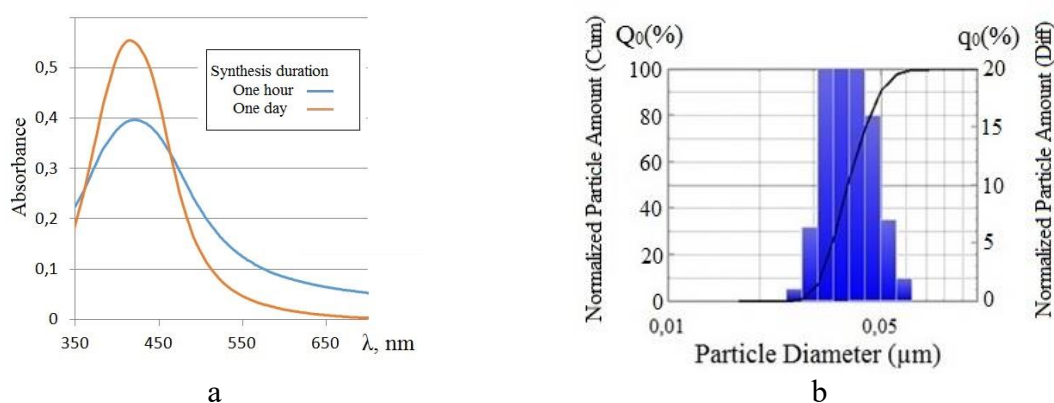


Fig. 1. Characteristics of SNP. (a) UV/Vis spectra of the SNP. (b) Distribution of the SNP by their linear size.

The obtained SNP differ by several properties (Table I) from the SNP species that we have described previously [14].

Table 1. Properties of the SNP fabricated for this study and described earlier.

Parameters		SNP (new)	SNP2 [14]
Reaction mixture composition, mg/l	Solvent	Distilled water	Distilled water
	Silver nitrate	500	540
	Flavonoid	-	910
	Hydrazine hydrate	160	-
	β-cyclodextrin	-	1130
	Potassium oleate	960	-
Synthesis, time		1 day	2 min
Particle size, nm		35	25
Solution color		Brown-yellow	Reddish-brown
Absorption band maximum, nm		420	330

Another reducing agent (hydrazine) was used for fabrication, while potassium oleate foaming agent was used as the stabilizer. The same concentrations of new and previously described SNP possessed different color; this effect was explained by the differences in SNP

median size. New species of nanoparticles was tested for antimicrobial activity and possibility to enter copper metabolic pathways in mouse.

3.2. Toxicity of silver nanoparticles. The new SNP under study displayed time- and dose-dependent antibacterial activity (Fig. 2), which was retarded as compared to silver nitrate. These SNP were generally less toxic to *E. coli* cells than the previously described SNP2 [14]. So, 24 h treatment of *E. coli* cells with 10 μM of SNP2 reduced the concentration of viable cells down to the detection limit ($< 10^2$ CFU/ml).

Meanwhile, incubation with new SNP in the same conditions did not reduce the CFU count, which was the same as in the reference (cells incubated with water) even after 48 hours of incubation.

Interestingly, that the bacterial growth curves for both SNP's and AgNO_3 were biphasic. In all cases, the survival of the bacteria decreased in 30 minutes, then raised and dropped again through 2 hour. It is possible that this phenomenon is due to the mobilization of a system that protects *E. coli* cells from an excess of copper. *E. coli* cells have a multi-component homeostatic system for the detoxification and efflux of copper ions [16]. This system includes the P-type Cu(I)-ATPase [17], the multi-copper oxidase CueO [18], and the four-part Cus copper proton-driven efflux complex CusCFBA [19]. All of these proteins are able to recognize and bind both copper and silver ions. At high SNP concentrations or prolonged their action of the protective effect system is reduced.

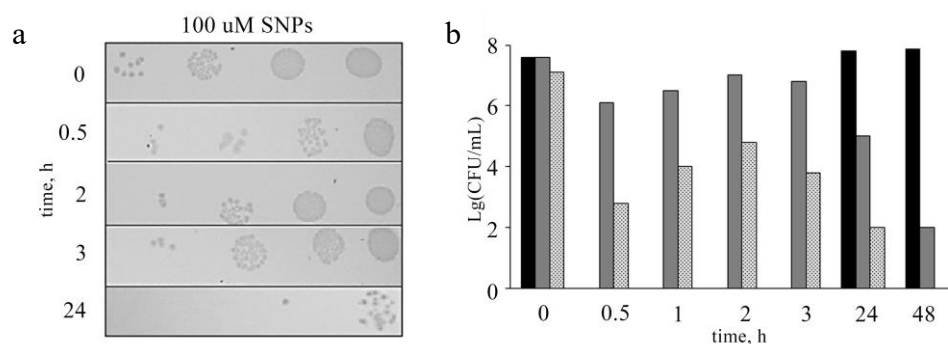


Fig. 2. The dependence of survival of *E. coli* cells on time of treatment with solutions of silver nanoparticles and on their concentrations. (a) Growth of *E. coli* strain K802 on agarose plates. (b) Dependence of CFU of *E. coli* (log scale) on time of treatment with 10 μM (black) and 100 μM (gray) solutions of silver nanoparticles, or 3.5 μM AgNO_3 (light).

3.3. Intervention of silver nanoparticles in the copper metabolism of mice. The ability of SNP to intervene in mammalian copper metabolism was assessed by measuring copper status indexes (CSI) in blood serum of mice, treated with SNP. The indexes comprised total copper concentration, and the content of holo-ceruloplasmin (Cp, a copper containing blood serum glycoprotein, which is a multicopper ferroxidase facilitating transmembrane iron transport and also an extracellular copper transporter [15]). The indexes were measured in mice that received intraperitoneal injections of SNP for 7 days; just after the last treatment or 9 days later. The concentration of silver in body fluids was also measured. Specifically, silver was measured in bile, this extracellular liquid is known as the main route of normal copper excretion. It is known that normally copper is not excreted with urine. However, in the conditions of failure or overload of bile excretion system (Wilson disease; embryonal type of copper metabolism), a fraction of copper is removed from the body with urine. So, silver concentration was also measured in the urine. The data were processed and converted to relative values (UN percent) for more convenient comparison and display. The data presented in Fig. 3 indicate that injection of SNP caused 10-fold decrease in ceruloplasmin-specific oxidase activity in the blood serum of the treated mice.

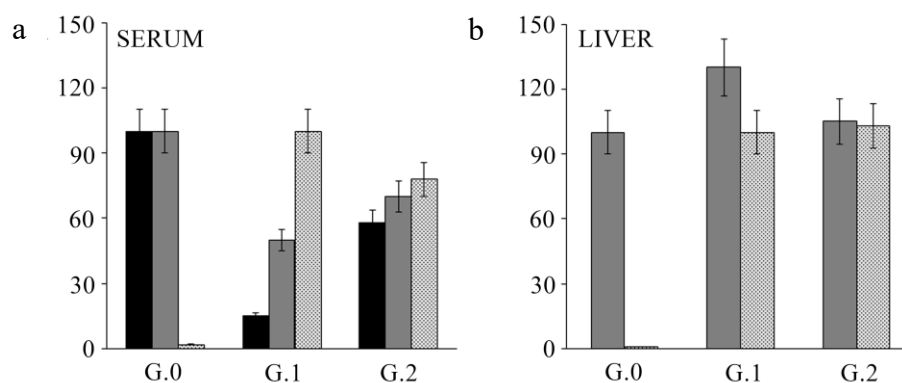


Fig. 3. Dynamics of copper and silver distribution in the body of the mice treated with silver nanoparticles. Concentrations and enzymatic activities are expressed as percent of the respective Group 0 (reference) values. Blood serum: oxidase activity (blue), copper (red) and silver (green); (G.0) – control, Group 1 (G.1) – treated with SNP, 7 injections, and Group 2 (G.2) – treated with SNP, 7 injections, followed by no treatment for 9 days. Liver: copper (red) and silver (green) concentrations in liver tissue of the same murine groups, respectively. Ordinate: %.

Total copper concentration decreased only 2-fold ($9.5 \mu\text{M}$ in control group *versus* $5.0 \mu\text{M}$ in the mice of Group 1). These results are in good agreement with the modern concept of murine serum copper metabolism: in mice, only half of serum copper is associated with Cp [16]. The data firmly indicate that the injected SNP corrode; silver ions are transported through the bloodstream to the liver, where they are inserted to Cp and impair its catalytic activity. In group 1, blood serum silver concentration comprised $1.7 \mu\text{M}$. Assuming that 1 holo-Cp molecule contains 6 – 8 copper atoms, the concentration of missing (displaced) copper is $4.5 \mu\text{M}$, and $1.7 \mu\text{M}$ of silver are bound to Cp, we may estimate that Cp of mice, which received SNP, contains approximately 1 silver atom for every 3 copper atoms. Nine days after the cease of SNP injections (Group 2) oxidase activity increased up to 60 % of its value in the untreated mice (Fig. 3). The concentration of copper increased correspondingly (up to $6.5 \mu\text{M}$), while silver concentration decreased (down to $1.4 \mu\text{M}$).

Copper concentration in liver did not significantly change throughout the experiment (it varied around $0.08 \mu\text{mol/g}$ tissue in the groups). Liver is the main site of silver accumulation during SNP treatment [12, 14]. Silver concentration in liver reached $0.3 \mu\text{mol/g}$ tissue after 7 days of SNP injection and persisted for 9 days after the cease of the injections. At the same time, in the body of the treated mice, silver was present in metabolically active form because silver was found in bile analogously to copper. Silver concentration in bile samples from Group 1 is almost 2 times higher than copper concentration ($38.7 \mu\text{M}$ silver *versus* $23.0 \mu\text{M}$ copper). After the cease of SNP treatment silver concentrations in bile decrease but their absolute values are still high ($17.3 \mu\text{M}$ in Group 2 *versus* $38.7 \mu\text{M}$ in Group 1). In bile samples from Group 1, the presence of silver was accompanied by the decrease in copper concentrations (from $23.0 \mu\text{M}$ in Group 0 to $18.1 \mu\text{M}$ in Group 1). Copper concentrations in bile samples from Groups 1 and 2 did not differ significantly (10.7 and $10 \mu\text{M}$, respectively). In urine samples from Group 1 silver concentration comprised $1.1 \mu\text{M}$, it dropped to $0.05 \mu\text{M}$ after the cease of SNP injections (G. 2).

The presented data firmly showed that silver ions, but not the whole SNP, were present in bloodstream, liver tissue, bile and urine. In liver, silver ions were inserted to Cp, secreted to the bloodstream, recaptured by liver and excreted through bile. So, they were trafficked by copper transporters through the intracellular and extracellular copper transport routes. As silver

from these SNP remains metabolically accessible, it is rapidly excreted and the impaired enzymatic activities are recovered. So, we may suggest that small concentrations of SNP should possess low and transient toxicity in mammals.

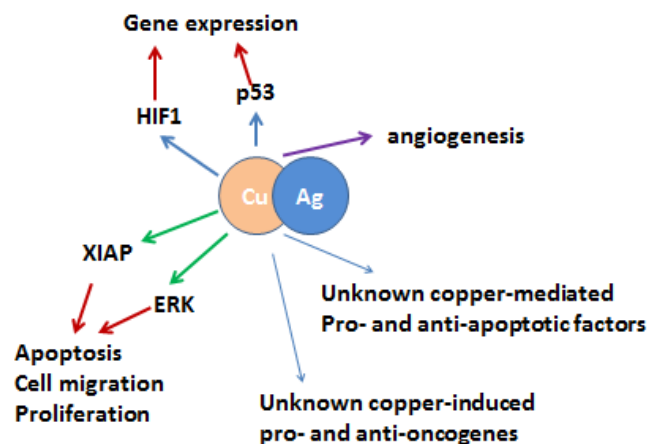


Fig. 4. The potential pathways of silver intervention in the functions of regulatory copper. The diagram displays: HIF1 and p53 –transcription factors, which are related to copper, and regulate the expression of many target genes; ERK and XIAP – members of cell signaling pathways, which control cell proliferation, death and migration; copper dependent processes (e.g. angiogenesis); and hypothetical copper-dependent activators and inhibitors of apoptosis and carcinogenesis.

4. Conclusion

The data on regulatory copper in the mammalian cells are very scarce. It is not known how copper, which was imported into the cell, enters the regulatory pool, so we do not know if silver can get to this pool and disturb copper regulatory functions. A diagram in Fig. 4. shows the relations between the regulatory copper and fundamental cellular processes or events, which can be possibly influenced by silver from the SNP [11]. If these influences do exist, then SNP may prove to be effective against tumor growth and neurodegeneration.

Acknowledgements. The work was supported by Russian Foundation for Basic Research (RU) #15-04-06770 (LVP) and 16-34-60219 (EYI), Grant of Ministry of Education and Science of Russian Federation, provision N 220, under Grant #14.B25.31.0011 (AER).

References

- [1] G. Franci, A. Falanga, S. Galdiero, L. Palomba, M. Rai, G. Morelli, M. Galdiero // *Molecules* **20(5)** (2015) 8856.
- [2] S. Irvani, H. Korbekandi, S.V. Mirmohammadi, B. Zolfaghari // *Research in Pharmaceutical Sciences* **9(6)** (2014) 385.
- [3] H. Sharma, P.K. Mishra, S. Talegaonkar, B. Vaidya // *Drug Discovery Today* **20(9)** (2015) 1143.
- [4] X.F. Zhang, W. Shen, S. Gurunathan // *International Journal of Molecular Sciences* **17(10)** (2016) 1603.
- [5] C. Chakraborty, A.R. Sharma, G. Sharma, S.S. Lee // *Journal of Nanobiotechnology* **14(1)** (2016) 65.
- [6] C. Recordati, M. De Maglie, S. Bianchessi, S. Argenti, C. Cella, S. Mattiello, F. Cubadda, F. Aureli, M. D'Amato, A. Raggi, C. Lenardi, P. Milani, E. Scanziani // *Particle and Fibre Toxicology* **13(1)** (2016) 12.
- [7] T.T. Win-Shwe, H. Fujimaki // *International Journal of Molecular Sciences* **12(9)** (2011) 6267.

- [8] H. Tapiero, D.M. Townsend, K.D. Tew // *Biomedicine and Pharmacotherapy* **57(9)** (2003) 386.
- [9] C.M. Park, J. Heo, Y. Yoon // *Chemosphere* **9** (2016) pii: S0045-6535(16)31550-8.
- [10] J.H. Kaplan, E.B. Maryon // *Biophysical Journal* **110(1)** (2016) 7.
- [11] M.L. Turski, D.J. Thiele // *Journal Biological Chemistry* **284(2)** (2009) 717.
- [12] E.Y. Ilyechova, A.N. Saveliev, A.N. Skvortsov, P.S. Babich, Y.A. Zatulovskaia, M.G. Pliss, D.E. Korzhevskii, N.V. Tsymbalenko, L.V. Puchkova // *Metallomics* **6(10)** (2014) 1970.
- [13] J.A. Owen, H. Smith // *Clinica Chimica Acta* **6(2)** (1961) 441.
- [14] T.P. Sankova, I.M. Sosnin, M.N. Karpenko, E.Yu. Ilyechova, Yu.A. Orlov, D.S. Polyakov, E.A. Skomorokhova, A.S. Sukhanova, N.A. Rozhkova, P.S. Babich, P.S. Kudryavtseva, M.R. Shafeev, A.E. Romanov, L.V. Puchkova // *Materials Physics and Mechanics* **24** (2015) 289.
- [15] D.S. Tsai, T.S. Yang, Y.S. Huang, P.W. Peng, K.L. Ou // *International Journal of Nanomedicine* **11** (2016) 2531.
- [16] C. Rensing, G. Grass // *Federation of European Microbiological Society: Microbiology* **27(2-3)** (2013) 197.
- [17] B. Fan, B.P. Rosen // *Journal Biological Chemistry* **277(49)** (2002) 46987.
- [18] S.K. Singh, S.A. Roberts, S.F. McDevitt, A. Weichsel, G.F. Wildner, G.B. Grass, C. Rensing, W.R. Montfort // *Journal Biological Chemistry* **286(43)** (2011) 37849.
- [19] F. Long, C.C. Su, H.T. Lei, J.R. Bolla, S.V. Do, E.W. Yu // *Philosophical Transactions of the Royal Society B. Biological Sciences* **367(1542)** (2012) 1047.
- [20] G. Vashchenko, R.T. MacGillivray // *Nutrients* **5(7)** (2013) 2289.
- [21] A. Cabrera, E. Alonzo, E. Sauble, Y.L. Chu, D. Nguyen, M.C. Linder, D.S. Sato, A.Z. Mason // *Biometals* **21(5)** (2008) 525.

ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF TRANSPARENT CONDUCTING ZnO:Al/AgNP MULTILAYER FILMS

E.V. Shirshneva-Vaschenko^{1*}, I.M. Sosnin², R.K. Nuryev¹, I.A. Gladskikh¹,

T.G. Liashenko¹, V.E. Bougrov¹, A.E. Romanov^{1,3}

¹ITMO University, Kronverkskiy 49, Saint Petersburg, 197101, Russia

²Togliatti State University, Belorusskaya str. 14, Togliatti, 445667, Russia

³Ioffe Physical Technical Institute, Polytechnicheskaya 26, Saint Petersburg, 194021, Russia

*e-mail: ev.vaschenko@gmail.com

Abstract. In this work, zinc oxide thin films doped with Al were prepared using sol-gel deposition technique. Fabricated films were up to 1 μm thick and contain several layers of ZnO:Al deposited on quartz substrate. The films had prevalent (001) growth orientation. The resistivity of the films was reduced significantly after annealing in vacuum (10^{-5} Pa) at 650 °C and achieved 0.3 $\Omega\cdot\text{cm}$. The optical properties of ZnO:Al/AgNP films were tested. The extinction spectra of the films showed the shift of AgNP plasmon resonance with respect to the position being characteristic to silver nanoparticles on fused quartz substrate. The optical radiation action increased the conductivity of ZnO:Al/AgNP films 5 times. An observation of photocurrent was associated with the excitation of plasmon resonance in nanoparticles and was described by the mechanism of "hot" electrons injection in the conduction band of ZnO: Al.

1. Introduction

Transparent conducting oxides (TCO) have received great attention owing to their electrical and optical properties and widely used as transparent electrodes in flat panel displays, solar cells, touch panels [1-5]. Most known are indium tin oxide (ITO), fluorine doped tin oxide (FTO), or doped zinc oxide. All of them belong to the class of wide band gap semiconductors.

Nowadays worldwide development is in progress of the search for alternative energy sources. The efforts are directed on increase of the efficiency of photoelectric devices with reduction of their cost. Multilayered oxide film with metal nanoparticles as an effective element of photoelectric conversion is the promising functionality component for photoelectric devices.

In the last decade, the metal nanoparticles owing to plasmon properties are considered as "activators" in photovoltaics [6]. The plasmon particles embedded in an environment of a semiconductor act as an accumulating light energy element that starts the mechanism of photo-induced charge separation. First, the effect of plasmon induced charge separation was published in 1996 and pointed to the generation of electron-hole pairs in the semiconductor of TiO_2 , which are located in contact with the metal resonance particle [7]. Up to date there are studies related to plasmon generation of «hot» electrons applied to photovoltaic and photocatalysis devices. Most of these studies devoted to the investigation of gold and silver nanoparticles in contact with TiO_2 [8-14].

In this study, electrical and optical properties of transparent conducting ZnO:Al/AgNP multilayer films were investigated. ZnO:Al multilayers were deposited onto substrate by sol-gel technique. Silver nanoparticles were deposited from silver colloidal solution. As a result our technology allowed to fabricate conducting layers with plasmon nanoparticles.

2. Preparation and characterization of samples

ZnO:Al films were prepared by sol-gel method using spin coating technique. The sol solution consisted of zinc acetate dehydrate [$\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$, ZnAc] and aluminum nitrate [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$] was dissolved in ethanol with concentration of 0.7 mol/l. Monoethanolamine (MEA) was used as a stabilizer. The molar ratio of MEA/ZnAc was 1:1. The investigations were carried out up to 6 % Al/Zn volume fraction. To yield a homogeneous solution the prepared sol was stirred at room temperature. The fused quartz plates with 15 mm in diameter were used as substrate. The film was deposited layer by layer on the substrate. The total thickness of ZnO:Al films was 0.4-0.5 μm .

The phase crystallinity and structural properties of the films were analyzed by X-ray diffractometer Rigaku Ultima IV with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$). Figure 1 shows diffraction patterns of undoped ZnO film and ZnO films with Al content of 1 % and 3 %. All films are polycrystalline with hexagonal wurtzite type structure and prevalent (0001) growth orientation; c-axis is perpendicular to the substrate. As shown in Fig.1 there are no significant differences in diffraction patterns for doped and undoped ZnO films except slightly shift of (001) peak.

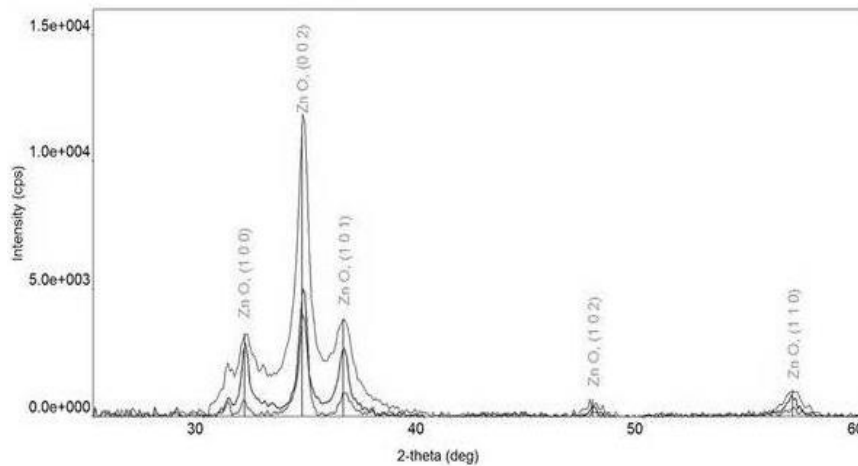


Fig. 1. XRD patterns of ZnO, ZnO:Al (1 %), ZnO:Al (3 %) films (up to down).

Impurity phases such as Al, Al_2O_3 have not been detected which indicates that ions Al^{3+} replace ions Zn^{2+} without lattice disturbance of hexagonal wurtzite ZnO structure. The substitution of zinc by aluminum leads to shortening of c-axis since the aluminum ionic radius less than the ionic radius of zinc. Therefore, according to Bragg relation this displacement leads to the increase of diffraction angle as observed in diffraction patterns for (001) peak.

The surface morphology of the films was studied by scanning electron microscope JEOL JCM 6000. ZnO:Al films had a grain structure with grains size of 15-30 nm.

3. Electrical properties of ZnO:Al films

In this work the effect of heat treatment conditions at drying and annealing regimes of ZnO:Al films with different content of Al (1-6 %) on their electrical properties was studied. The electrical resistivity of films was measured by 4-probe method with used source meter Keithley 2450.

The electrical resistivity decreased with increasing of Al content and reached minimum at Al/Zn ratio of 3 %. An inverse dependence of films resistivity on aluminum concentration in ZnO:Al occurred due to higher electron mobility of donor ions Al^{3+} replaced cation positions Zn^{2+} . The further increase of aluminum concentration led to increasing of resistivity due to limited number of vacancies for substitution. Extra atoms of aluminum worked as additional scattering centers decreasing therefore the conductivity.

As a part of investigation the dependence of electrical resistivity of ZnO: Al (3 %) film on annealing conditions was studied. The lowest resistivity of the film was about 0,3 $\Omega \cdot \text{cm}$ on condition of annealing of each deposited layer at 650 $^{\circ}\text{C}$. Moreover, the last annealing was occurred in vacuum (10^{-5} Pa). The electrical resistivity of ZnO: Al films owing to absence of chemisorbed oxygen on oxide films surface decreased by annealing in vacuum.

4. Optical and photovoltaic properties of ZnO:Al/AgNP multilayer films

Optical absorption measurements of films were performed with fiber spectrometer AvaSpec-2048.

4.1. Optical properties of ZnO:Al films. Figure 2 shows the extinction spectra of ZnO, ZnO:Al (1 %), ZnO:Al (3 %) and ZnO:Al (6 %) films. All films are transparent with sharp absorption edge in near UV. The films transmittance is about 90% in the visible region at wavelength above 500 nm.

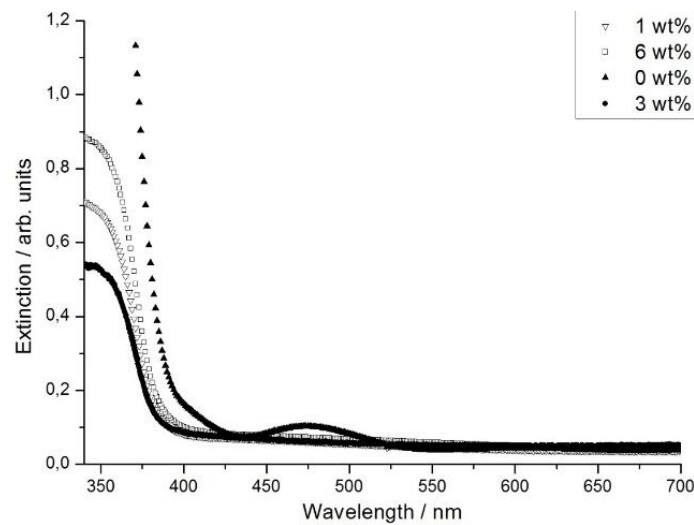


Fig. 2. Optical extinction spectra of ZnO, ZnO:Al (1 %), ZnO:Al (3 %) and ZnO:Al (6 %) films.

By increasing of the percent ratio Al/Zn the absorption edge is shifted to shorter wavelength (a blue-shift). The maximum shift is observed at 3% aluminum content.

4.2. Localized surface plasmons: theory. Plasmonic excitations or collective oscillations of the conducting electrons caused by the oscillating electromagnetic field of the light being incident on metal nanoparticle. The subsequent polarization effects and restoring forces allow for the occurrence of resonance behavior [15]. The interaction of a particle size r with the electromagnetic field can be analyzed using the simple quasi-static approximation provided that $r \ll \lambda$. In this case, we can consider spheroid nanoparticle as a homogeneous, isotropic sphere of radius r located in a uniform, static electric field \vec{E}_0 . In [16] it was shown that applied field induces a dipole moment inside the sphere of magnitude

$$\vec{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon r^3 \frac{\epsilon - \epsilon_{\text{medium}}}{\epsilon + 2\epsilon_{\text{medium}}} \vec{E}_0. \quad (1)$$

Here ϵ is the wavelength dependent complex dielectric function of the metal of the nanoparticle and ϵ_{medium} is that of surrounding dielectric.

To describe the surface plasmon resonance the polarizability α is introduced, defined via

$$\vec{p} = \epsilon_0\epsilon\alpha r^3 \vec{E}_0. \quad (2)$$

In the case of spherical metal nanoparticle with radius r the complex function α is given as

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\epsilon - \epsilon_{\text{medium}}}{\epsilon + 2\epsilon_{\text{medium}}}. \quad (3)$$

The polarizability experiences a resonant enhancement under the condition that $|\varepsilon + 2\varepsilon_{\text{medium}}|$ is a minimum, which for the case of slowly varying $\text{Im}[\varepsilon]$ around the resonance simplifies to

$$\text{Re}[\varepsilon] = -2\varepsilon_{\text{medium}}. \quad (4)$$

This relationship expresses the strong dependence of the resonance frequency on the dielectric environment. The resonance redshifts as $\varepsilon_{\text{medium}}$ is increased. For silver spherical nanoparticles in air a resonance position is around 350 nm.

Plasmon resonance of spheroid nanoparticle is observed as a peak in the optical extinction spectrum. For a sphere of volume V and dielectric function ε , the expression for the extinction cross section is

$$C_{\text{ext}} = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_{\text{medium}}^{3/2} V \frac{\text{Im}[\varepsilon]}{(\text{Re}[\varepsilon] + 2\varepsilon_{\text{medium}})^2 + \text{Im}[\varepsilon]^2} [17]. \quad (5)$$

Here ω is the frequency of an incident light.

4.3. Optical properties of ZnO:Al/AgNP multilayer films. To prepare multilayers ZnO:Al/AgNP films a thin layer of silver nanoparticles in aqueous solution was deposited on a fused quartz substrate dried and annealed. Over the prepared film of silver nanoparticles layers of ZnO: Al (3 %) were deposited and annealed at 650 °C in air.

The extinction spectrum of the film ZnO: Al (3 %) with silver nanoparticles demonstrates plasmon resonance (Fig. 3). The peak in the extinction spectrum of the film ZnO: Al (3 %)/AgNP is shifted relative to the peak position for silver nanoparticles on quartz to longer wavelengths (a redshift). It should be noted that the display of the plasmon peak in the extinction spectrum of the film ZnO: Al/AgNP shows on the fact that silver atoms do not react with atoms of ZnO:Al. The shift of the peak position in extinction spectrum of the film ZnO: Al/AgNP causes by covering silver nanoparticles by ZnO:Al layers with refraction index higher 1 (for air).

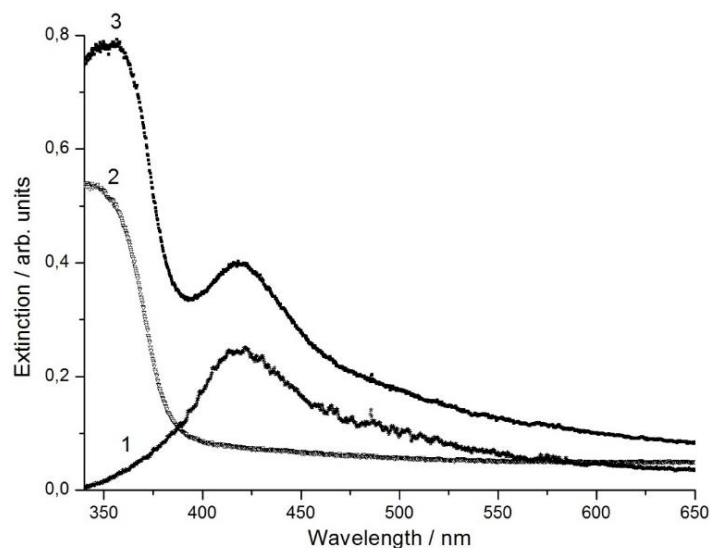


Fig. 3. Extinction spectra: 1- film of silver nanoparticles on fused quartz substrate; 2- ZnO:Al (3 %) film; 3- ZnO:Al (3 %) film with silver nanoparticles.

4.4. Photoconductivity of ZnO:Al/AgNP multilayer films. The dark current of ZnO:Al/AgNP multilayer film was about $1.1 \cdot 10^{-4}$ A. For reference ZnO:Al film without silver nanoparticles prepared from the same sol and in the same temperature conditions had the same value of dark current.

The conductivity of ZnO:Al/AgNP films was increased 5 times up to $5.0 \cdot 10^{-4}$ A by the optical radiation action (daylight). This photoeffect caused by the excitation of plasmon

resonance in silver nanoparticles and could be described by the following mechanism. Non-radiative damping of the plasmon resonance in silver nanoparticles led to the formation of "hot" electrons with sufficient energy to overcome the energy threshold at nanoparticle/metal-oxide interface and to inject them in the conducting band of semiconductor. Plasmon silver nanoparticles can generate "hot" electrons with energies from the Fermi level up to 4 eV. The concentration of "hot" electrons and their energy distribution depended on the size and shape of the nanoparticles, the maximum concentration was observed in the plasmon resonance frequency [18].

5. Conclusions

In this work, the dependences of electrical properties of ZnO:Al films with different percent content of Al prepared at different temperature conditions were studied. The lowest resistivity of the ZnO:Al film with Al/Zn fraction 3 % was about $0.3 \Omega \cdot \text{cm}$ on condition of annealing of each deposited layer at $650 \text{ }^\circ\text{C}$ and the last annealing was occurred in vacuum (10^{-5} Pa). ZnO:Al films had sharp absorption edge in near UV. The films transmittance was about 90 % in the visible region at wavelength above 500 nm. The extinction spectra of the ZnO:Al/ AgNP multilayer films demonstrated the shift of AgNP plasmon resonance with respect to the position being characteristic to silver nanoparticles on fused quartz substrate. The optical radiation action increased the conductivity of ZnO:Al/AgNP films 5 times. An observation of photocurrent was associated with the excitation of plasmon resonance in nanoparticles and was described by the mechanism of "hot" electrons injection in the conduction band of ZnO: Al. The photoeffect allowed to consider ZnO:Al/ AgNP multilayer films as functional element of photovoltaic devices.

This work was supported by Russian Science Foundation (grant RSF No.14-29-00086).

References

- [1] X. Wang, L. Zhi, K. Müllen // *Nano Letters* **8** (2008) 323.
- [2] J. Wu, H.A. Becerril, Zh. Bao, Z. Liu, Y. Chen, P. Peumans // *Applied Physics Letters* **92** (2008) 263302.
- [3] T. Kawashima, T. Ezure, K. Okada, H. Matsui, K. Goto, N. Tanabe // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **164** (2004) 199.
- [4] J. Lee // *Nanoscale* **4** (2012) 6408.
- [5] A.R. Madaria, A. Kumar, C. Zhou // *Nanotechnology* **22** (2011) 245201.
- [6] H.A. Atwater, A. Polman // *Nature Materials* **9** (2010) 205.
- [7] G. Zhao, H. Kozuka, T.Yoko // *Thin Solid Films* **277** (1996) 147.
- [8] Y. Tian, T. Tatsuma // *Journal of the American Chemical Society* **127** (2005) 7632.
- [9] K. Yu, Y. Tian, T. Tatsuma, // *Physical Chemistry Chemical Physics* **8** (2006) 5417.
- [10] T. Toyoda, S. Tsugawa, Q. Shen // *Journal of Applied Physics* **105** (2009) 034314.
- [11] D. Gong // *Journal of Solid State Chemistry* **189** (2012) 117.
- [12] M.W. Knight, H. Sobhani, P. Nordlander, N.J. Halas // *Science* **332** (2011) 702.
- [13] Y.K. Lee, C.H. Jung, J. Park // *Nano Letters* **11** (2011) 4251.
- [14] Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Yokota // *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1** (2010) 2031.
- [15] M. Schmid, R. Klenk, M.Ch. Lux-Steiner, M. Topič, J. Krč // *Nanotechnology* **22** (2011) 1.
- [16] Stefan A. Maier, *Plasmonics: fundamentals and applications* (Springer Science & Business Media, 2007).
- [17] Craig F. Bohren, Donald R. Huffman, *Plasmon-Induced Hot Carriers in Metallic Nanoparticles* (John Wiley & Sons, 2008).
- [18] A. Manjavacas, J.G. Liu, V. Kulkarni, P. Nordlander // *ACS Nano* **8** (2014) 7630.

Structural-Dependent Photocatalytic Properties of Zinc Oxide

Ilya M. Sosnin

Institute of Advanced Data Transfer Systems, ITMO University, Kronverksky Pr. 49, bldg. A, St. Petersburg 197101, Russia

Received: December 21, 2021

Abstract. The present paper describes the effect of the structure of zinc oxide on its optical, electrical and photocatalytic properties. Examples of the influence of defects and lattice symmetry on photocatalytic activity are given. It is shown that oxygen vacancies allow to increase the rate of photocatalytic reaction due to donor properties and faceting allows to change the photocatalytic activity due to anisotropy of electric conductivity of zinc oxide. The mechanism of the influence of the dislocations and complex defects on zinc oxide photocatalytic properties is proposed. The present data can be used for development of photocatalysts based on zinc oxide, and for describing the photocatalytic properties of other semiconductors.

1. INTRODUCTION

Photocatalytic technology of water and air purification allows to reduce concentration of toxic substances below threshold limit value without formation of by-products. The purification is based on chemical degradation of pollutants interacting with photoelectrons on the surface of semiconductor nano- and microparticles. Behavior of electrons in a photocatalyst is determined by the most important semiconductor properties, such as band structure, electron mobility, carrier concentration, absorption coefficient of electromagnetic radiation, etc.

Overwhelming majority of photocatalysts have a crystal structure so their properties are directly dependent on lattice symmetry according to the Curie's principle [1]. Faceting of semiconductor particles influences the intensity of photocatalysis [2]. Moreover, photocatalytic properties of semiconductors are dependent on lattice distortions such as point defects [3,4], dislocations [5,6], grain boundaries [7]. At the present time there is no consensus on how structure of semiconductor impacts its photocatalytic properties. Comparison of optical and electronic properties of

semiconductor with the intensity of photocatalytic reaction can be used to reply to this scientific question and to design the photocatalysts for industrial and ecological application.

Zinc oxide is one of the most mentioned photocatalysts due to high effectiveness, low cost, and low toxicity. In this paper we review the structure and photocatalytic properties of zinc oxide. It is shown how morphology, crystal structure and lattice distortions of zinc oxide nano- and microparticles influence the rate of photocatalytic reaction.

2. ZINC OXIDE AND ITS APPLICATIONS

Only one allotropic modification of zinc oxide is stable at ambient conditions [8]. This modification has the wurtzite structure (Fig. 1) and it is described with space group $P6_3mc$, which belongs to hexagonal crystal system. There is one unique direction $[0001]$ in the crystal so zinc oxide displays anisotropy of structure and properties. Unit cell of wurtzite includes two interpenetrate hexagonal prisms, which have a six-fold rotate axis coinciding with the unique direction. Each of

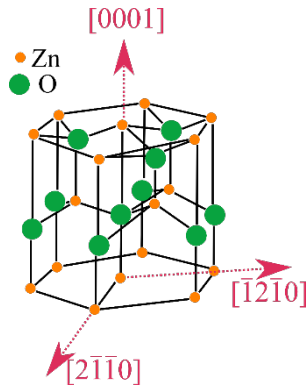


Fig. 1. Structure of unit cell of wurtzite-like zinc oxide.

these prisms consists of atoms of the same kind, therefore the crystal consists of oxygen and zinc sub-cells. Each anion is surrounded with four cations and vice versa, this tetrahedron coordination of atoms in unit cell means formation of sp^3 hybridization of atomic orbitals, which causes a chemical bond to take intermediate place between covalent and ionic types [9]. Combination of such chemical bond with non-centrosymmetric structure of wurtzite promotes pronounced piezoelectric properties of zinc oxide. In comparison with other wurtzite-like semiconductors zinc oxide has the largest piezoelectric constants [10].

Tensor of wurtzite piezoelectric constants has three independent components $e_{33} = 1.321 \text{ C/m}^2$, $e_{31} = -0.573 \text{ C/m}^2$ and $e_{15} = -0.48 \text{ C/m}^2$ [11]. In a case of mechanical load along [0001] direction components e_{33} and e_{31} correspond to polarization caused by longitudinal and transverse deformation, respectively. The third component e_{15} describes the polarization arising as a result of shear deformation.

Zinc oxide is a direct bandgap semiconductor. The electrical resistivity of defect-free zinc oxide, depending on the crystallographic direction, differs by 4–10 times [12]: 1.6 and $17 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ in the [0001] and $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ close-packed directions, respectively [13]. In zinc oxide electrons serve as charge carriers, since its Fermi level is located 0.2 eV below the conduction band. The band gap of zinc oxide is 3.37 eV, that corresponds to the photon energy of electromagnetic radiation in the near ultraviolet part of the spectrum. The optical absorption coefficient of zinc oxide is 10^{-5} cm^{-1} ; therefore, the depth of photon penetration into the crystal is 100 nm [8,14].

Due to these properties, zinc oxide is used in optoelectronics, electronics, as a piezoelectric, and it is also one of the most common photocatalysts. As a result of its amphoteric properties, zinc oxide is susceptible to corrosion in both slightly acidic and slightly

alkaline media. As a photocatalyst, it can be recommended for the final purification of wastewater from petrochemical enterprises from highly toxic substances (for example, from phenol [15]).

3. ROLE OF CRYSTAL DISTORTION IN PROPERTIES OF ZINC OXIDE

The spatial arrangement of crystal defects significantly affects the optical and electrical properties of semiconductor materials. While point defects create local distortions of the band structure, linear defects lead to the formation of chains of changed energy states. Since zinc oxide is an n-type semiconductor, when considering the photocatalytic properties, defects exhibiting donor properties are of greatest interest. It is known that an oxygen vacancy exhibits donor properties in zinc oxide, but the energy of the level associated with an oxygen vacancy remains a subject of discussion.

Bateman [16] indicated that the ionization energy of an oxygen vacancy is 0.2 eV. Zhang et al. [17] presented the results of modeling, which show that the oxygen vacancy creates an additional level located 0.2 eV below the conduction band. This viewpoint is refuted by Janotti and Van de Walle [18] claiming that the oxygen vacancy is a deep donor, which lies 1 eV below the conduction band. The depth of the level caused by the oxygen vacancy determines how much the energy of the photon that can be absorbed by zinc oxide is reduced.

Unlike the vacancy, a dislocation is a linear defect, therefore, local additional levels due to dangling chemical bonds are located along its line and form a chain of levels. Soleimanian and Aghdaee [19] described the dependence of the optical properties of thin zinc oxide films on the dislocation density. The films were annealed at different temperatures from 350 °C to 600 °C, and their dislocation density was estimated by X-ray reflection broadening analysis. A decrease in the dislocation density from $\sim 10^{15} \text{ m}^{-2}$ to $\sim 10^{14} \text{ m}^{-2}$ was observed with an increase in the annealing temperature and was accompanied by an increase in the band gap from 3.36 eV to 3.47 eV.

The electrically conductive properties of dislocations in zinc oxide films were studied by Miyamoto et al. [20], who showed that the electron mobility in the film increases to a maximum of $145 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ under the condition of a minimum dislocation density. It is reported that the electrical conductivity of the films is affected by edge dislocations, while screw and mixed ones have a weak effect. The authors suggested that the edge dislocation generates a chain of acceptor levels,

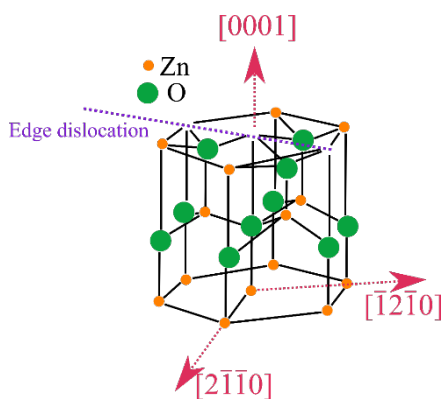


Fig. 2. An edge dislocation lying in $(000\bar{1})$ -O plane.

because of which it captures conduction electrons, reducing the electrical conductivity of the crystal.

Shuvalov et al. [21] reported that semiconductor crystals of $A^{II}B^{VI}$ compounds, which have a significant proportion of ionic bonds and edge dislocations lying in the (0001) plane, exhibit both donor and acceptor properties. In zinc oxide negatively charged dislocations lie in the $(000\bar{1})$ -O plane (Fig. 2), and the electrical conductivity along these dislocation lines is increased.

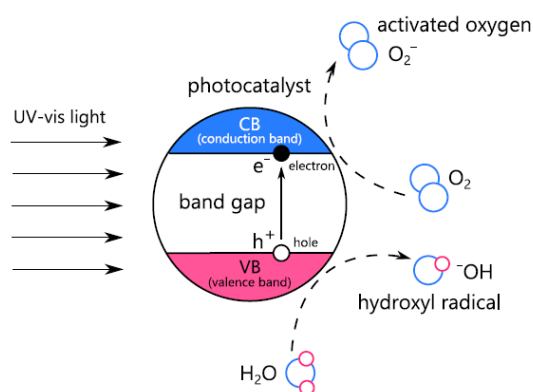
4. PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF ZINC OXIDE

To find the correlation between the structure and photocatalytic properties of a semiconductor, it is necessary to consider the mechanism of photocatalysis. The scheme of the mechanism of the photocatalytic process is shown in Fig. 3. It shows that the chemical reaction is initiated by an electron activated by electromagnetic radiation having energy of photon equal to the band gap of the semiconductor.

Reducing the size of a semiconductor crystal to less than 100 nm makes it possible to suppress the recombination of electrons and holes, increase the area of the active surface, and the lifetime of free carriers on this surface. For this reason, semiconductors in photocatalysis are used in the form of nano- and microscale dispersed particles. The morphology of zinc oxide particles affects the rate of photocatalysis due to the difference in faceting. The reasons for this effect may lie in the anisotropy of the electrical conductivity of zinc oxide crystals [12,13].

Jang et al. [23] presented the results of a comparison of the photocatalytic activity of zinc oxide particles of different morphology: nanoplates, nanorods, and microrods. The rate of photocatalytic decomposition of hydrogen peroxide in the presence of nanoplates was 2.5 times higher than in the presence of

(a) formation of oxidation agents



(b) catalytic decomposition

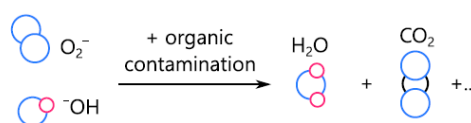


Fig. 3. Scheme of the photocatalytic process. Reproduced with permission from Ref. [22]. Copyright (2020), Elsevier.

nanorods. The authors explain this phenomenon by an increase in the total surface area covered with (0001) crystallographic planes. This area is $3.53 \text{ m}^2/\text{g}$ for nanoplates and $0.12 \text{ m}^2/\text{g}$ for nanorods.

Li et al. [2] noted that an increase in the ratio of the areas of crystallographic planes $\{10\bar{1}0\}$ to (0001) from 1.175 to 1.304 contributes to an increase of acetaldehyde decomposition rate constant from 1.1 to $4.6 (\text{mol}\cdot 10^{-7})/\text{min}$. In this case, the specific surface of particles decreased from 27.5 to $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$. This dependence is not observed under the condition of a further decrease in the specific surface area to $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$. Some authors claim that $\{10\bar{1}0\}$ planes exhibit higher photocatalytic activity than (0001) [24, 25], but they do not provide specific surface area data for these crystallographic planes.

The results of modeling the electronic structure and optical properties of different crystallographic planes, performed using the density functional theory, are presented by Zhang et al. [26]. Based on a comparison of the properties of four planes: $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$, (0001) -Zn, $(000\bar{1})$ -O, the authors concluded that (0001) -Zn plane exhibits maximum photocatalytic activity since Fermi level on this plane is located as close as possible to the edge of the conduction band, which contributes to an increase in electrical conductivity. Difference in structure of zinc-terminated (0001) -Zn and oxygen-terminated $(000\bar{1})$ -O planes is shown in Fig. 4.

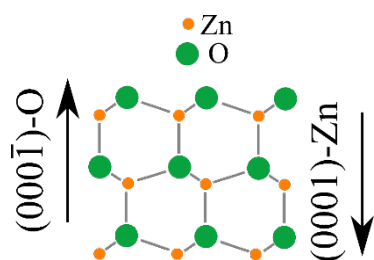


Fig. 4. Model of arrangement of atoms on $(000\bar{1})$ -O and (0001) -Zn planes.

Among the point defects that affect the properties of zinc oxide, oxygen vacancies were studied in the most detail. The donor properties of oxygen vacancies increase the concentration of free electrons in zinc oxide and accelerate the photocatalytic reaction. Bora et al. [27] showed the results of photocatalytic testing of zinc oxide nanorods containing oxygen vacancies. The rods were annealed at different temperatures from 90 °C to 450 °C. The concentration of oxygen vacancies was estimated using photoluminescence spectra and compared with the rate constant of the photocatalytic oxidation of phenol. The activity increased as the annealing temperature increased to 250 °C and then decreased. The authors explain this by the diffusion of oxygen vacancies to the surface of the rods. Oxygen vacancies act as active centers of the photocatalyst. A further increase in the annealing temperature favors the passivation of surface oxygen vacancies.

The role of dislocations in the photocatalytic properties of zinc oxide has not yet been studied. However, based on an increase in electrical conductivity along edge dislocations lying in the (0001) plane, it can be assumed that an increase in the density of such dislocations promotes an increase in the photocatalytic activity of zinc oxide particles. In addition, the presence of internal stresses will contribute to the additional generation of charges due to pronounced piezoelectric properties [10]. It should be noted that dislocations can form atmospheres by interaction with point defects, for example, with vacancies. In this case, it can be assumed that point defects will absorb photons with energies below the band gap of defect-free zinc oxide and supply free electrons through dislocations to the particle surface.

5. CONCLUSION

The photocatalytic activity of zinc oxide nanoparticles is affected by the symmetry of the crystal structure, the presence of oxygen vacancies, the type and density of dislocations, and the faceting. The photocatalytic

activity of zinc oxide rises with an increase in electrical conductivity, the (0001) plane being the most active. Edge dislocations lying in the $(000\bar{1})$ -O plane contribute to an increase in electrical conductivity, and possibly photocatalytic activity. Oxygen vacancies increase the concentration of free electrons and allow to rise the photocatalytic activity. Energy levels in the band gap caused by oxygen vacancies reduce the energy of a photon that can be involved in a photocatalytic reaction. The presented data about the effect of the structure of zinc oxide on the optical, electrically conductive properties can be used in the design of photocatalysts.

It should be noted that the present correlations can be used for description of photocatalytic properties of other semiconductors. For example, Li et al. [28] reported that in a case of Cu_2S photocatalytic activity of $\{110\}$ facets is higher than that of $\{001\}$ planes. Octahedron particles of Cu_2O are more active than Cu_2O cubes due to faceting with planes (111) and (100) , respectively, as was shown by Xu et al. [29]. Effect of native defects in tungsten trioxide was shown by Li et al. [30] to be similar to that in zinc oxide, meaning the optimal concentration of oxygen vacancies is necessary to manifest enhanced photocatalytic activity. Moreover, there are some papers, illustrating impact of dislocations in semiconductor particles on photocatalysis. Han et al. [5] reported that band gap reduces along the Shockley partial dislocation-induced multiple faults in $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$. Ren et al. [31] described titania nanowires with edge dislocations displaying higher photocatalysis efficiency by up to 1.8 times in comparison with defect-free titania nanoparticles.

These examples allow to conclude that correlations between defect structure of semiconductor and its photocatalytic activity are valid not only for zinc oxide. So, it is possible to create a map of semiconductors for prediction of their photocatalytic activity based on structure, optical and electrical properties according to the approach presented in this paper.

REFERENCES

- [1] P. Curie, *Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique*, Journal de Physique Théorique et Appliquée, 1894, vol. 3, no.1, pp. 393–415, in French.
<https://doi.org/10.1051/jphysap:018940030039300>
- [2] D. Li, V. Balek, N. Ohashi, T. Mitsuhashi, S. Hishita and H. Haneda, *Self-assembly prismatic aggregates formed during the calcination of ZnO powders: In situ monitoring by ETA*

- technique and their photocatalytic properties, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, vol. 289, no. 2, pp. 472–478.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.079>
- [3] J. Wang, Z. Wang, B. Huang, Y. Ma, Y. Liu, X. Qin, X. Zhang and Y. Dai, *Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, vol. 4, no. 8, pp. 4024–4030.
<https://doi.org/10.1021/am300835p>
- [4] H.-L. Guo, Q. Zhu, X.-L. Wu, Y.-F. Jiang, X. Xie and A.-W. Xu, *Oxygen deficient ZnO_{1-x} nanosheets with high visible light photocatalytic activity*, *Nanoscale*, 2015, vol. 7, no. 16, pp. 7216–7223.
<https://doi.org/10.1039/C5NR00271K>
- [5] Z. Han, W. Hong, W. Xing, Y. Hu, Y. Zhou, C. Li and G. Chen, *Shockley partial dislocation-induced self-rectified 1D hydrogen evolution photocatalyst*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, no. 22, pp. 20521–20527.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b03465>
- [6] S.I. Cha, K.H. Hwang, Y.H. Kim, M.J. Yun, S.H. Seo, Y.J. Shin, J.H. Moon and D.Y. Lee, *Crystal splitting and enhanced photocatalytic behavior of TiO₂ rutile nano-belts induced by dislocations*, *Nanoscale*, 2013, vol. 5, no. 2, pp. 753–758.
<https://doi.org/10.1039/c2nr33028h>
- [7] A. Senthamizhan, B. Balusamy, Z. Aytac and T. Uyar, *Grain boundary engineering in electrospun ZnO nanostructures as promising photocatalysts*, *Cryst. Eng. Comm.*, 2016, vol. 18, no. 34, pp. 6341–6351.
<https://doi.org/10.1039/C6CE00693K>
- [8] H. Morkoç and Ü. Özgür, *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009, 477 p.
- [9] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho and H. Morkoç, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 98, no. 4, art. no. 041301.
<https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- [10] A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta and A. Baldereschi, *Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO*, *Phys. Rev. B*, 1994, vol. 50, no. 15, pp. 10715–10721.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.10715>
- [11] G. Carlotti, G. Socino, A. Petri and E. Verona, *Acoustic investigation of the elastic properties of ZnO films*, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, vol. 51, no. 23, pp. 1889–1891.
<https://doi.org/10.1063/1.98502>
- [12] S.E. Harrison, *Conductivity and Hall effect of ZnO at low temperatures*, *Phys. Rev.*, vol. 93, no. 1, pp. 52–62.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.52>
- [13] Y. Sato, T. Tanaka, F. Oba, T. Yamamoto, Y. Ikuhara and T. Sakuma, *Non-linear current–voltage characteristics related to native defects in SrTiO₃ and ZnO bicrystals*, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2003, vol. 4, no. 6, pp. 605–611.
<https://doi.org/10.1016/j.stam.2003.10.031>
- [14] J.F. Muth, R.M. Kolbas, A.K. Sharma, S. Oktyabrsky and J. Narayan, *Excitonic structure and absorption coefficient measurements of ZnO single crystal epitaxial films deposited by pulsed laser deposition*, *J. Appl. Phys.*, 1999, vol. 85, no. 11, pp. 7884–7887.
<https://doi.org/10.1063/1.370601>
- [15] GN 2.1.5.689-98. *TLV chemicals in the water of water bodies of domestic drinking and cultural water use*, in Russian.
- [16] T.B. Bateman, *Elastic moduli of single-crystal zinc oxide*, *J. Appl. Phys.*, 1962, vol. 33, no. 11, pp. 3309–3312.
<https://doi.org/10.1063/1.1931160>
- [17] S.B. Zhang, S.-H. Wei and A. Zunger, *Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO*, *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 63, no. 7, art. no. 075205.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.075205>
- [18] A. Janotti and C.G. Van de Walle, *Oxygen vacancies in ZnO*, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, vol. 87, no. 12, art. no. 122102.
<https://doi.org/10.1063/1.2053360>
- [19] V. Soleimanian and S.R. Aghdaee, *The influence of annealing temperature on the slip plane activity and optical properties of nanostructured ZnO films*, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, vol. 258, no. 4, pp. 1495–1504.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.09.115>
- [20] K. Miyamoto, M. Sano, H. Kato and T. Yao *High-electron-mobility ZnO epilayers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, *J. Cryst. Growth*, 2004, vol. 265, no. 1–2, pp. 34–40.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.01.035>
- [21] L.A. Shuvalov, A.A. Urusovskaya, I.S. Zheludev, A.V. Zalesky, S.A. Semiletov, B.N. Grechushnikov, I.G. Chistaykov and S.A. Pikin, *Vol. 4. Physical properties of crystals*, Nauka, Moscow, 1981, 496 p., in Russian.
- [22] I.M. Sosnin, S Vlassov and L.M. Dorogin, *Application of polydimethylsiloxane in photocatalyst*

- composite materials: A review*, React. Funct. Polym., 2021, vol. 158, art. no. 104781. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104781>
- [23] E.S. Jang, J.-H. Won, S.-J. Hwang and J.-H. Choy, *Fine tuning of the face orientation of ZnO crystals to optimize their photocatalytic activity*, Adv. Mater., 2006, vol. 18, no. 24, pp. 3309–3312. <https://doi.org/10.1002/adma.200601455>
- [24] A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li and S.C. Tsang, *Shape and size effects of ZnO nanocrystals on photocatalytic activity*, J. Am. Chem. Soc., 2009, vol. 131, no. 35, pp. 12540–12541. <https://doi.org/10.1021/ja9052703>
- [25] X. Zhang, J. Qin, Y. Xue, P. Yu, B. Zhang, L. Wang and R. Liu, *Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods*, Sci. Rep., 2014, vol. 4, art. no. 4596. <https://doi.org/10.1038/srep04596>
- [26] H. Zhang, S. Lu, W. Xu and F. Yuan, *First-principles study of electronic structures and photocatalytic activity of low-Miller-index surfaces of ZnO*, J. Appl. Phys., 2013, vol. 113, no. 3, art. no. 034903. <https://doi.org/10.1063/1.4775766>
- [27] T. Bora, P. Sathe, K. Laxman, S. Dobretsov and J. Dutta, *Defect engineered visible light active ZnO nanorods for photocatalytic treatment of water*, Catal. Today, 2017, vol. 284, pp. 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.09.014>
- [28] Y. Li, L. Zhang, J.C. Yu and S.H. Yu, *Facet effect of copper(I) sulfide nanocrystals on photoelectrochemical properties*, Prog. Nat. Sci., 2012, vol. 22, no. 6, pp. 585–591. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.12.001>
- [29] H. Xu, W. Wang and W. Zhu, *Shape evolution and size-controllable synthesis of Cu₂O octahedra and their morphology-dependent photocatalytic properties*, J. Phys. Chem. B, 2006, vol. 110, no. 28, pp. 13829–13834. <https://doi.org/10.1021/jp061934y>
- [30] Y. Li, Z. Tang, J. Zhang and Z. Zhang, *Defect engineering of air-treated WO₃ and its enhanced visible-light-driven photocatalytic and electrochemical performance*, J. Phys. Chem. C, 2016, vol. 120, no. 18, pp. 9750–9763. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00457>
- [31] P. Ren, M. Song, J. Lee, J. Zheng, Z. Lu, M. Engelhard, X. Yang, X. Li, D. Kisailus and D. Li, *Edge dislocations induce improved photocatalytic efficiency of colored TiO₂*, Adv. Mater. Interf., 2019, vol. 6, no. 17, art no. 1901121. <https://doi.org/10.1002/admi.201901121>

Article

The Solution Combustion Synthesis of ZnO Powder for the Photodegradation of Phenol

Aleksandr P. Amosov ^{1,*}, Vladislav A. Novikov ¹, Egor M. Kachkin ¹, Nikita A. Kryukov ¹, Alexander A. Titov ¹, Ilya M. Sosnin ² and Dmitry L. Merson ²

¹ Department of Physical Metallurgy, Powder Metallurgy, Nanomaterials, Faculty of Mechanical Engineering, Metallurgy and Transport, Samara State Technical University, Molodogvardeiskaya 244, 443100 Samara, Russia

² Research Institute of Advanced Technologies, Togliatti State University, Belorusskaia 14, 445020 Togliatti, Russia

* Correspondence: egundor@yandex.ru

Abstract: Nanoscale and submicron powder of zinc oxide (ZnO) is known as a highly efficient photocatalyst that is promising for solving the problem of wastewater treatment from toxic organic pollutants including phenol and its derivatives. The results of laboratory studies of ZnO preparation by a simple, energy-saving, and highly productive method of solution–combustion synthesis from a mixture of solutions of zinc nitrate and glycine, as well as the use of the ZnO powder synthesized by combustion for the photocatalytic decomposition of phenol, are presented. The modes and characteristics of combustion, phase composition, chemical composition, and structure of the combustion product at different ratios of glycine with zinc nitrate were determined. It is shown that calcination at 650 °C reduces the content of carbon impurity in the combustion product to ~1 wt.% and leads to obtaining ZnO powder in the form of porous agglomerates up to 100 μm in size sintered from crystalline nanoscale and submicron ZnO particles with an average crystallite size of 44 nm. The ZnO powder exhibits high photocatalytic activity, leading to the almost complete degradation of phenol in an aqueous solution under the action of ultraviolet irradiation in less than 4 h.

Keywords: zinc oxide; powder; solution combustion synthesis; photocatalysis; phenol; degradation



Citation: Amosov, A.P.; Novikov, V.A.; Kachkin, E.M.; Kryukov, N.A.; Titov, A.A.; Sosnin, I.M.; Merson, D.L. The Solution Combustion Synthesis of ZnO Powder for the Photodegradation of Phenol. *Ceramics* **2022**, *5*, 928–946. <https://doi.org/10.3390/ceramics5040067>

Academic Editor: Gilbert Fantozzi

Received: 22 September 2022

Accepted: 1 November 2022

Published: 3 November 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Zinc oxide (ZnO), with its unique physical and chemical properties, is an important functional ceramic material [1]. ZnO is a semiconductor with a wide band gap energy (3.37 eV); high bond energy (60 meV); photoluminescent, piezo-, and pyroelectric properties; and high thermal and mechanical stability, which make it attractive for potential use in electronics, optoelectronics, photonics, acoustics, sensing, solar cells, and laser technology [1–3]. Ultrafine, i.e., nanoscale and submicron, zinc oxide is also known as a highly efficient catalyst for various organic reactions, as well as a photocatalyst for the oxidation of toxic organic substances consisting of elements such as C, H, and O to harmless CO₂ and H₂O [4,5]. The latest application of zinc oxide attracts the increased attention of researchers to solving the problem of wastewater treatment from toxic organic pollutants including phenol and its derivatives that are resistant to environmental degradation and have a harmful effect on humans, animals, and the environment [5,6]. Phenol C₆H₅OH is one of the most toxic and highly dangerous substances. Such traditional water treatment techniques as adsorption, membrane separation, and coagulation only concentrate or change the organic pollutants from the water to the solid phase. Because of this, additional cost and treatments are needed to treat the secondary pollutants and regenerate the adsorbents. Semiconductor photocatalysis is one of the most important and promising approaches due to its high efficiency, simplicity, nontoxicity, low energy consumption, and economy [7,8].

The photocatalytic effect is explained by the fact that in a semiconductor, electrons are in free (conduction band) and bound (valence band) states. The transition of electrons from the valence band to the conduction band is associated with energy consumption governed by the band gap energy (3.37 eV for ZnO), which can be provided by light quanta with the appropriate energy. As a result of light absorption, free electrons and holes are formed that, moving in the crystal lattice, partially recombine and partially come to the surface. Being extremely reactive, electrons and holes interact with water and oxygen on the surface of semiconductor particles, which leads to the formation of hydroxyl radicals and a series of highly reactive oxygen-containing compounds that interact with phenol C₆H₅OH, decomposing it and converting it into safe CO₂ and H₂O [5–8]. The activity of a photocatalyst is dictated by its ability to create photogenerated electron–hole pairs.

Among semiconductors, titanium dioxide (TiO₂) has been the most studied compound in processes of photodegradation of organic compounds. TiO₂ possesses a large band gap energy of 3.2 eV, and thus, high-energy ultraviolet (UV) irradiation is needed to activate it, making it difficult to use for large-scale, economically viable photocatalytic applications [5]. Research is now focusing on using solar energy for the photocatalytic degradation of organic pollutants in water. The amount of UV irradiation in solar light is about 5% of the spectrum, while 45% of sunlight is in the visible light region [9]. The application of TiO₂ using solar energy is highly restricted by its large band gap and low quantum efficiency [10]. ZnO has been proposed as an alternative photocatalyst to TiO₂ as it possesses the same band gap energy but exhibits higher absorption efficiency across a large fraction of the solar spectrum and 75% lower production cost when compared with TiO₂ [5,11,12]. (For the sake of fairness, however, it should be noted that research on the improvement of TiO₂ photocatalysts continues. For example, a flower-like TiO₂-based composite (denoted as Zn-Ti-6) showed better adsorption and performance of methylene blue photocatalytic degradation than TiO₂ nanoparticles owing to its much larger specific surface area, more abundant hydroxyls, and lower photoluminescence intensity [13].)

The major constraint of ZnO is the rapid recombination rate of photogenerated electron–hole pairs, which perturbs the photodegradation reaction. The solar energy conversion performance of ZnO is limited by its large band gap energy. To improve the performance of ZnO in photocatalysis, intense efforts have been made to minimize the band gap and inhibit the recombination of photogenerated electron–hole pairs [5–7,14]. Various methods of modifying ZnO have been developed: metal/non-metal doping, coupling with other semiconductors and elements, crystal growth and shape control, and surface defects control [5,7,14–19]. In high demand are ultrafine forms of zinc oxide including nanoparticles, rods, and films. Considering the need for ZnO powders of various morphology, the search for different production methods and the study of conditions and formation mechanisms in ultrafine state remain an urgent challenge [20]. Such methods of synthesis and modification will enhance the ZnO performance in photocatalysis by shifting the band gap energy, suppressing the recombination rate of electron–hole pairs, increasing charge separation efficiency, improving production rate of hydroxyl radicals, producing smaller particle size with high specific surface area, and allowing better dispersion in medium [5,14].

A variety of vapor phase and solution-based methods for ZnO production in nanoscale and submicron states have been developed [5]. Gas-phase methods are represented by thermal evaporation, pulsed laser deposition, chemical and physical vapor deposition in various variants, and molecular beam epitaxy. They are complex, implemented on expensive equipment, energy-intensive, and inefficient. Solution methods include hydrothermal, solvothermal, sol-gel, precipitation, microemulsion, microwave, electrochemical, and others. Solution methods are simpler and less energy-intensive, but they allow for effectively regulating the composition, morphology, and size of synthesized ZnO nanopowders by such factors as the type of solvent, composition of reagents, and synthesis conditions. Many of these methods allow for synthesizing ZnO nanostructures of various types, but all of

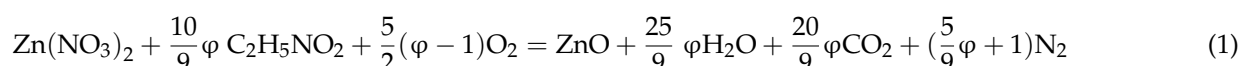
them are characterized by low productivity, which prevents the industrial production of ZnO-nanostructured photocatalysts for wastewater treatment.

The solution–combustion synthesis (SCS) of oxides, which appeared relatively recently, differs markedly from the methods listed above in its simplicity, energy saving, and high productivity, which makes it attractive for the creation of industrial production technologies for relatively inexpensive oxide nanomaterials of various applications [20–23]. In order to achieve practical application, ZnO nanopowder should be cheaper than other photocatalysts; therefore, it is of interest to study the possibility of obtaining ZnO by the SCS method and determining its photocatalytic activity. Some results of studies on the possibility of obtaining ZnO by the SCS method are known, but they do not describe the combustion process and products in sufficient detail, which makes it difficult to choose them for reasonable practical application for the photocatalytic degradation of phenol [20,24–28]. The SCS process is based on the combustion of mixtures of dissolved reagents of highly exothermic redox reactions. The purpose of this work is to study in detail the process and products of combustion during the synthesis of a ZnO nanoscale and submicron powder from a mixture of solutions of such common reagents as the oxidizer zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) and the reducing agent (fuel) glycine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), as well as for the first time studying the use of the ZnO powder synthesized by combustion for the photocatalytic decomposition of phenol.

2. Materials and Methods

During experimental studies, such materials as zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ≥ 98 wt.%, Ural Plant of Chemical Products, Russia), glycine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, ≥ 99.5 wt.%, Khim-reaktiv, Russia), and phenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, ≥ 99.50 wt.%, Kazanorgsintez, Russia) were used as reagents.

The equation of the ZnO synthesis reaction using the selected reagents is set up from the calculation of the oxidative and reducing valences of the reagents and has the following form [23,26,29]:



where the dimensionless parameter φ is equal to the molar ratio of fuel to oxidizer. The φ parameter characterizes the redox mixture of reagents as stoichiometric at $\varphi = 1$, when the internal atomic oxygen in the redox mixture is sufficient for complete oxidation of the fuel, and no external (atmospheric) molecular oxygen O_2 is required for this. When $\varphi < 1$ (fuel-lean mixtures), the internal atomic oxygen in the redox mixture is more than enough for complete oxidation of the fuel, and molecular oxygen is even produced during combustion. At $\varphi > 1$ (fuel-rich mixtures), the internal atomic oxygen in the redox mixture is not enough for complete oxidation of the fuel, and the external molecular oxygen must be consumed during the combustion of the redox mixture. (Note that anhydrous zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) appears in Equation (1), since when the solution of the reagent mixture is heated, almost all free and bound water evaporates, and the synthesis reaction takes place during combustion of an almost anhydrous viscous gel.) The value of the φ parameter largely governs the combustion mode, as well as the composition and structure of the combustion products. The experimental study of the combustion process and products was carried out when the values of the φ parameter changed in the range $0.25 \leq \varphi \leq 3$ in increments of 0.25.

Required amounts of zinc nitrate and glycine were dissolved in distilled water until saturated and mixed at given fuel-to-oxidant ratios φ . The reagent mixture solution with a volume of 25 mL and a flat layer height of 6.5 mm was heated in a metal reaction vessel with a flat bottom on an electrical hot plate with a power of 1 kW and a surface temperature of 460 °C. Heating of the solution led to a relatively slow increase in temperature from the initial value to the boiling point and subsequent boiling away of the main amount of free and bound water with the resulting formation of a viscous mixture of reagents (gel). Then

the temperature of the gel increased rapidly due to the spontaneous onset of a chemical reaction with intense heat and gas release culminating in combustion. Upon completion of the combustion, a loose or dense cake of solid combustion product remained in the reaction vessel, and the mass of the product depended on the mode of combustion. Intensive combustion led to the ejection of a part of the reacting mixture and combustion products from the vessel, so that only a part of the solid combustion product remained in the vessel. In this regard, the coefficient of product mass conservation K_m was calculated as the ratio of the mass of combustion product remaining in the reaction vessel after the experiment to the theoretical mass of the solid product calculated by the reaction equation. Along with the determination of the mode of combustion and the calculation of the K_m coefficient, the temporal characteristics were determined: (1) the delay time of the beginning of combustion (ignition) t_{ign} from the start of heating and (2) the duration of combustion t_{comb} . (Note that such characteristics of the SCS process as K_m , t_{ign} , and t_{comb} are being introduced into consideration for the first time.)

The phase composition of the synthesized products was analyzed using an ARL X'TRA X-ray diffractometer (Thermo Fisher Scientific, Basel, Switzerland) equipped with an X-ray tube with a copper anode with a maximum power of 2200 W. Scanning was performed in the 2θ range of angles ($20\text{--}80^\circ$) at a speed of 2 deg/min. The microstructure and elemental chemical composition were studied with a scanning electron microscope (SEM) JSM-6390A (Jeol, Tokyo, Japan) equipped with an energy-dispersive spectroscopy (EDS) module JSM-2200. Crystallite sizes were calculated from X-ray peak broadening using the Scherrer formula. The particle-size distribution of the synthesized powder was determined by laser diffraction of aqueous suspensions containing the particles using a Sald-2300 analyzer (Shimadzu, Kyoto, Japan). The band gap of the ZnO was measured by registering the edge of absorption of electromagnetic radiation using a UV-2600 UV-vis spectrophotometer (Shimadzu) equipped with an ISP-2600Plus integrating sphere (Shimadzu). The interpretation of the data obtained was carried out using the construction and analysis of the Tauc plots with the programs SPCTrans and Band Gap Calculation Excel Macro.

The study of the photocatalytic activity of synthesized ZnO was carried out in the decomposition of phenol dissolved in 100 mL of water at a concentration of 1 mg/L. ZnO particles were dispersed in a solution in an amount of 1 g/L using an ultrasonic bath UZV-2.8 (Sapphire, Moscow, Russia). The process of photocatalytic decomposition proceeded with constant stirring of the solution under the action of ultraviolet irradiation with a wavelength of 365 nm on the Lab 365 nm BLB TL-D 18W installation (Philips, Amsterdam, The Netherlands). The concentration of phenol dissolved in water was determined by registering a characteristic fluorescent peak with the RF-6000 fluorescence spectrometer (Shimadzu).

The presence of by-products of phenol oxidation in water after the photocatalytic reaction was investigated using a PE-5400 UV spectrophotometer (Promocolab, Saint-Petersburg, Russia). The spectral range of the device was 190 to 1000 nm, and the spectral resolution of the device was 1 nm.

3. Results and Discussion

3.1. Modes and Characteristics of Combustion

The results of experiments on the determination of the combustion characteristics for the mixture solution of fuel (glycine) with oxidizer (zinc nitrate) for different molar ratios of fuel to oxidizer (φ) are presented in Figure 1 in the form of graphical dependencies $t_{ign}(\varphi)$, $t_{comb}(\varphi)$, and $K_m(\varphi)$.

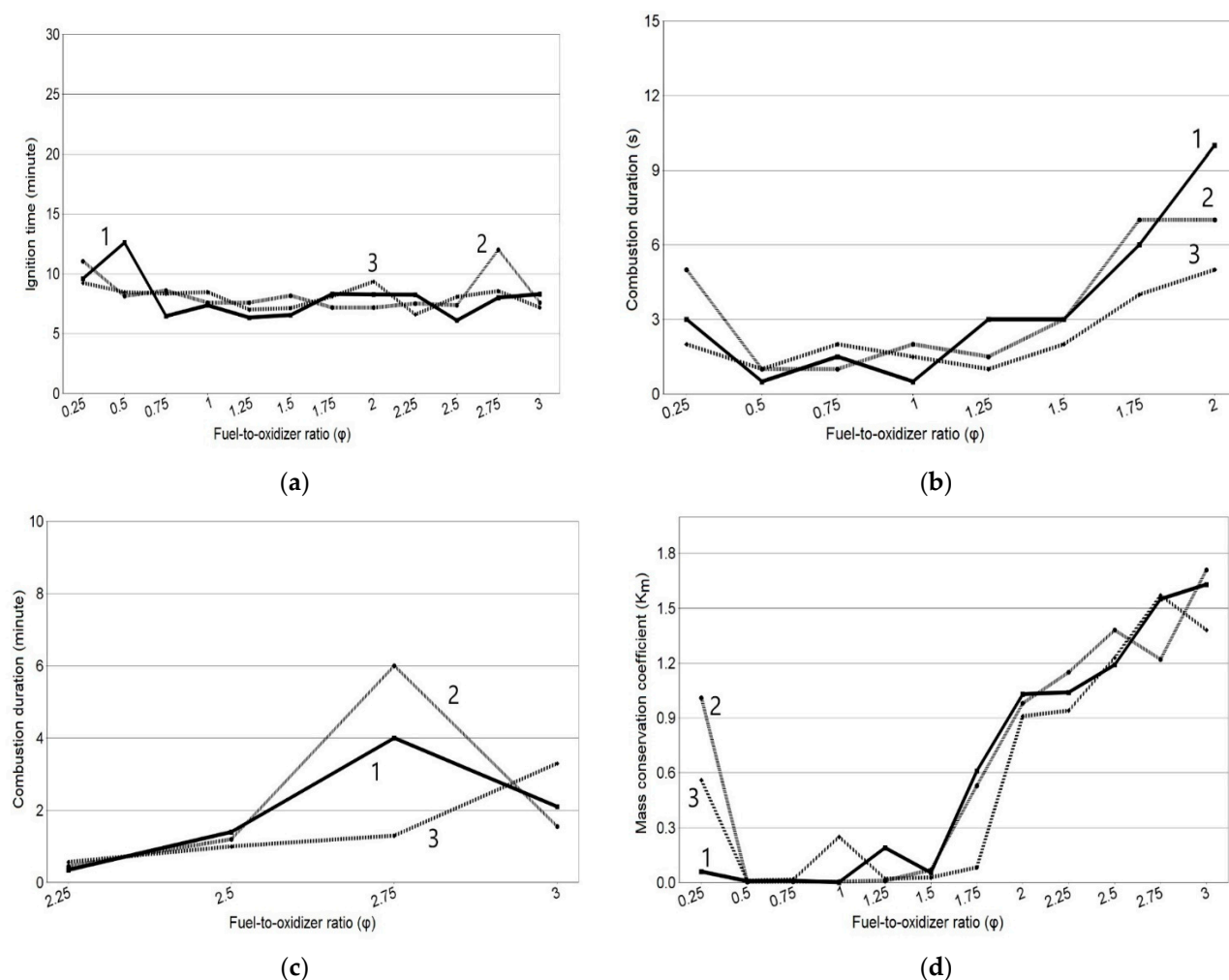


Figure 1. Dependence of the combustion characteristics for the SCS process on the ϕ parameter: (a) $t_{\text{ign}}(\phi)$; (b) $t_{\text{comb}}(\phi)$ from $\phi = 0.25$ to $\phi = 2$; (c) $t_{\text{comb}}(\phi)$ from $\phi = 2.25$ to $\phi = 3$; (d) $K_m(\phi)$.

These results were obtained by conducting three experiments for each value of the ϕ parameter. The numbers on the lines indicate the numbers of experiments, and it is clear that the combustion characteristics obtained in three experiments for the same value of the ϕ parameter can differ significantly from each other; that is, they have a wide scatter. This scatter is due to the stochastic nature of spontaneous ignition on the relatively slow heating of the solution and then the gel of the reagent mixture.

According to the results obtained, the ignition delay time t_{ign} from the start of heating to the start of combustion reaction weakly depends on the ϕ parameter, averaging 8 min (Figure 1a). This is explained by the fact that it consists of the time of heating the solution to boiling water, the time of its almost complete evaporation, and the formation of a gel capable of self-ignition. For all values of the ϕ parameter, these components of the time t_{ign} are practically the same, but other characteristics and the mode of combustion change significantly when the ϕ parameter changes (Figure 1b–d). In the ϕ range of 0.5 to 1.5, the reaction takes place in the mode of extremely fast (≤ 3 s) volumetric combustion with the formation of a yellow flame; a sharp, almost complete ejection ($K_m \ll 1$) of the reacting mixture; and reaction products of milky color in the form of white dense smoke from the vessel. With reduced fuel content ($\phi = 0.25$), the reaction takes place in a flameless mode without the formation of luminous zones but with a rapid release of red smoke for 2–5 s and a partial ejection ($K_m \leq 1$) of a light green product. At $\phi > 1.5$, the mode of combustion and the product change again. There is a transition to synthesis in the mode of increasingly slower smoldering with the formation of spot and frontal luminous zones (on average

up to 3 min) with increasing φ . In this connection, the representation of the dependence $t_{\text{comb}}(\varphi)$ had to be divided into two figures: Figure 1b shows the time of rapid combustion expressed in seconds for φ from 0.25 to 2, and Figure 1b shows the time of slow combustion expressed in minutes for φ from 2.25 to 3. The color of the loose product changes from gray with an admixture of white to black with an admixture of white, and entirely black at $\varphi = 2.5$ or more, and the coefficient of conservation of product mass K_m at $\varphi > 2$ even becomes greater than 1.

Such changes in the color and mass of the product are explained by the fact that at $\varphi > 1.5$, the mixture of reagents becomes fuel-rich, and therefore, the internal oxygen in the mixture of reagents and external oxygen from the ambient air is deficient for the complete oxidation of carbonaceous fragments of organic fuel and their removal from the combustion product in the form of gases [20,27]. If pure ZnO has a white color, then unburned glycine residues in the form of free carbon and carbon bound to other elements, mainly oxygen and hydrogen, have a black color [20,27]. With an increase in the φ parameter, the combustion product along with white ZnO contains more unburned glycine residues, acquires a gray color, and at $\varphi > 2$ becomes black in color; its mass becomes greater than the theoretical yield of ZnO, and therefore, the coefficient K_m becomes greater than 1. In this case, in order to complete the reaction over the entire volume of the reagent mixture, this mixture has to be constantly stirred during smoldering. From these results, it can be concluded that the value of $\varphi = 2$ is most suitable for practical application, in which there is no explosive combustion with the ejection of the product from the vessel observed at lower φ , and intensive smoldering in about 8 s leads to the formation of an easily destructible powder with its preservation in the reaction vessel without the need for constant stirring required at $\varphi > 2$ to complete the synthesis reaction.

3.2. Composition and Structure of Combustion Products

The results of determining the phase and chemical composition as well as the microstructure of the SCS products for different values of the molar ratio of fuel to oxidizer (φ) are shown in Figures 2–4.

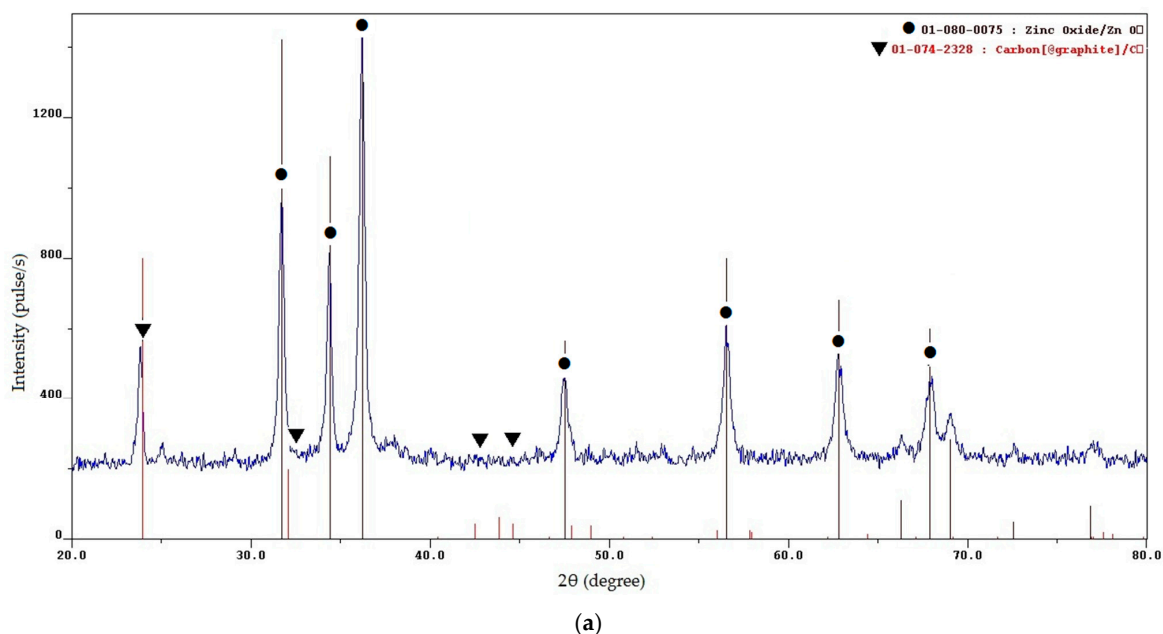
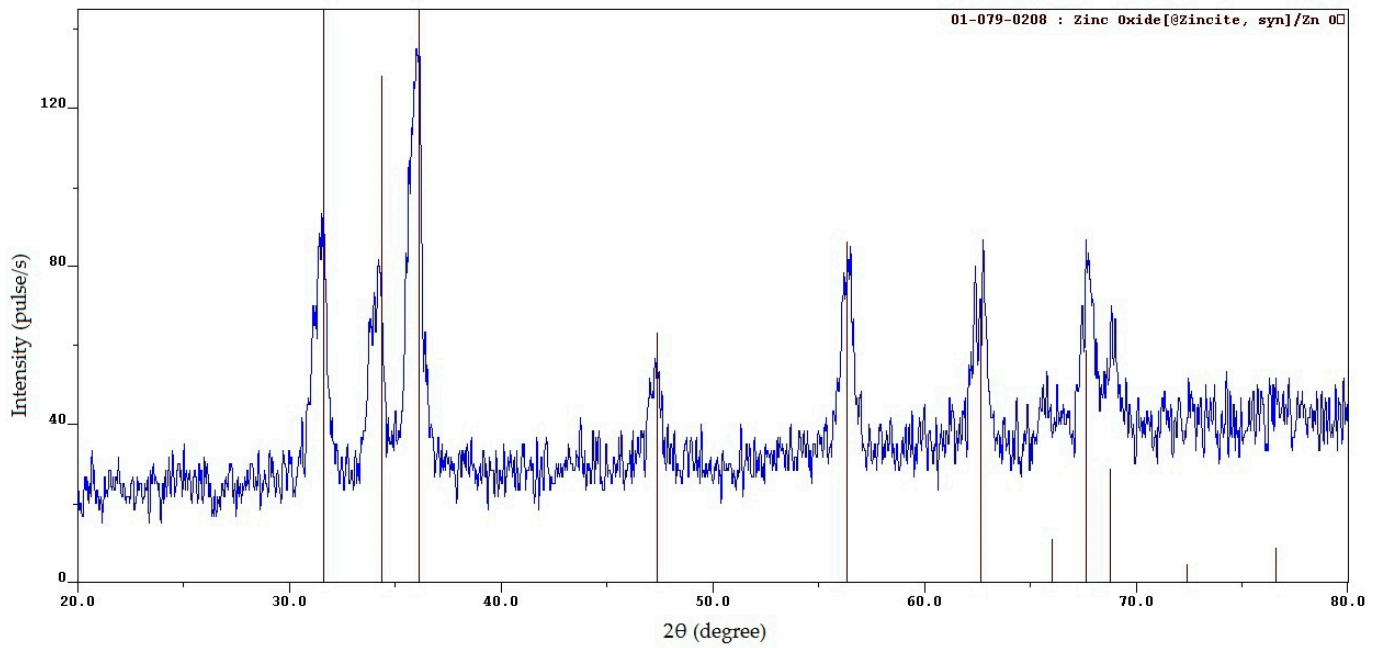
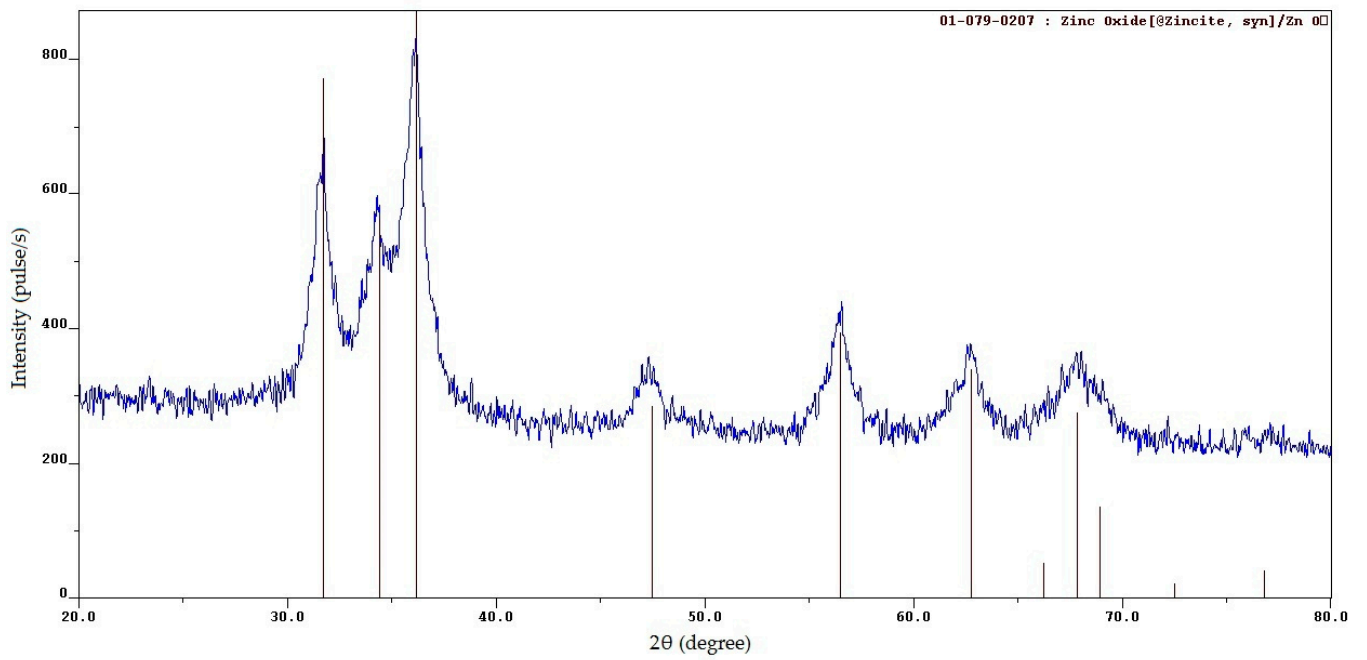


Figure 2. Cont.

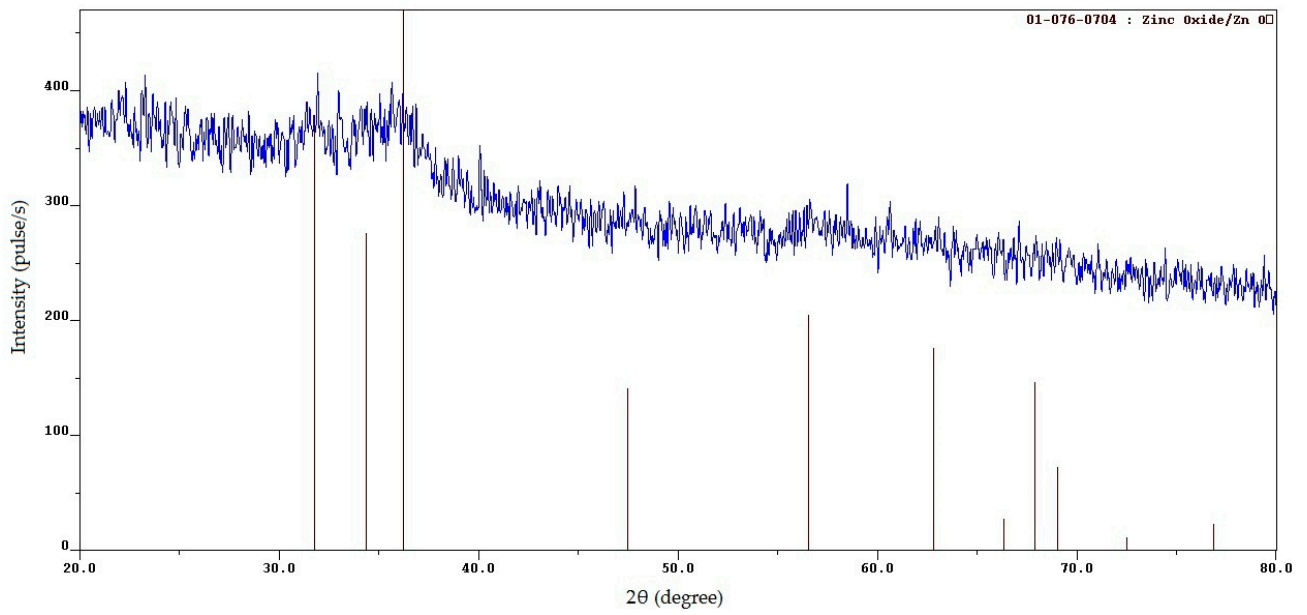


(b)



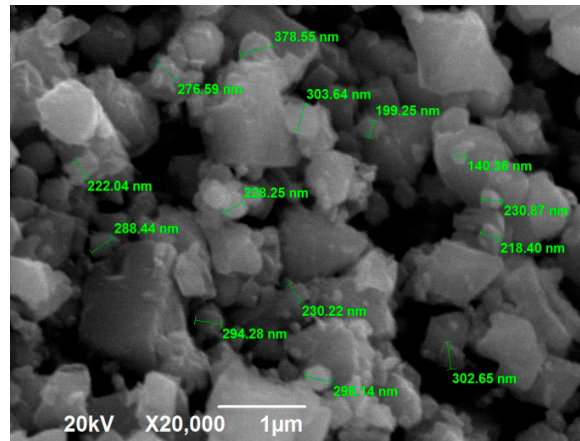
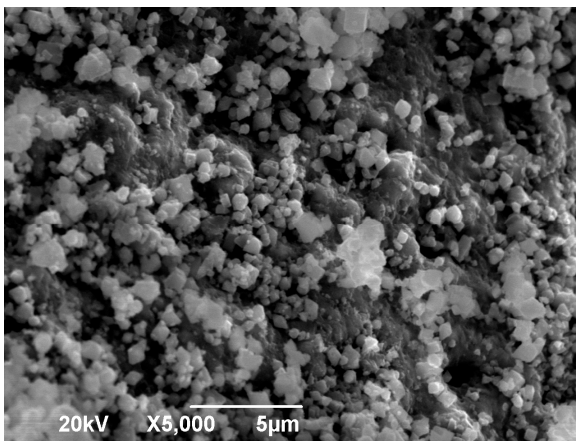
(c)

Figure 2. Cont.

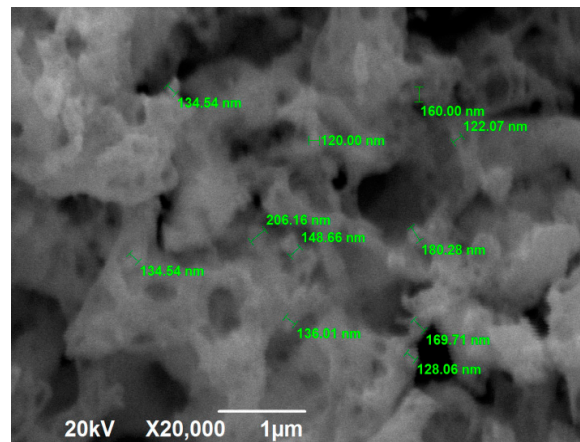
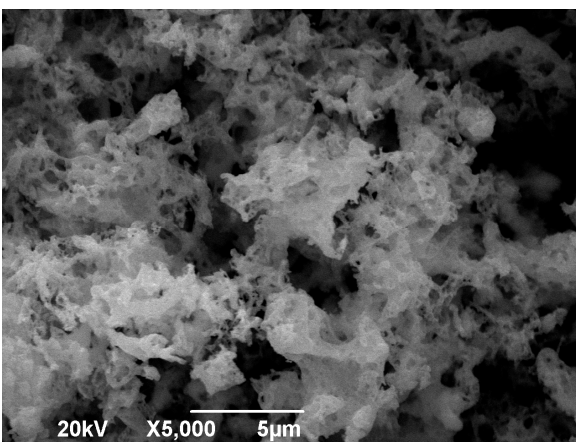


(d)

Figure 2. XRD patterns of the SCS product at various ϕ : (a) $\phi = 0.25$; (b) $\phi = 1$; (c) $\phi = 2$; (d) $\phi = 3$.



(a)



(b)

Figure 3. Cont.

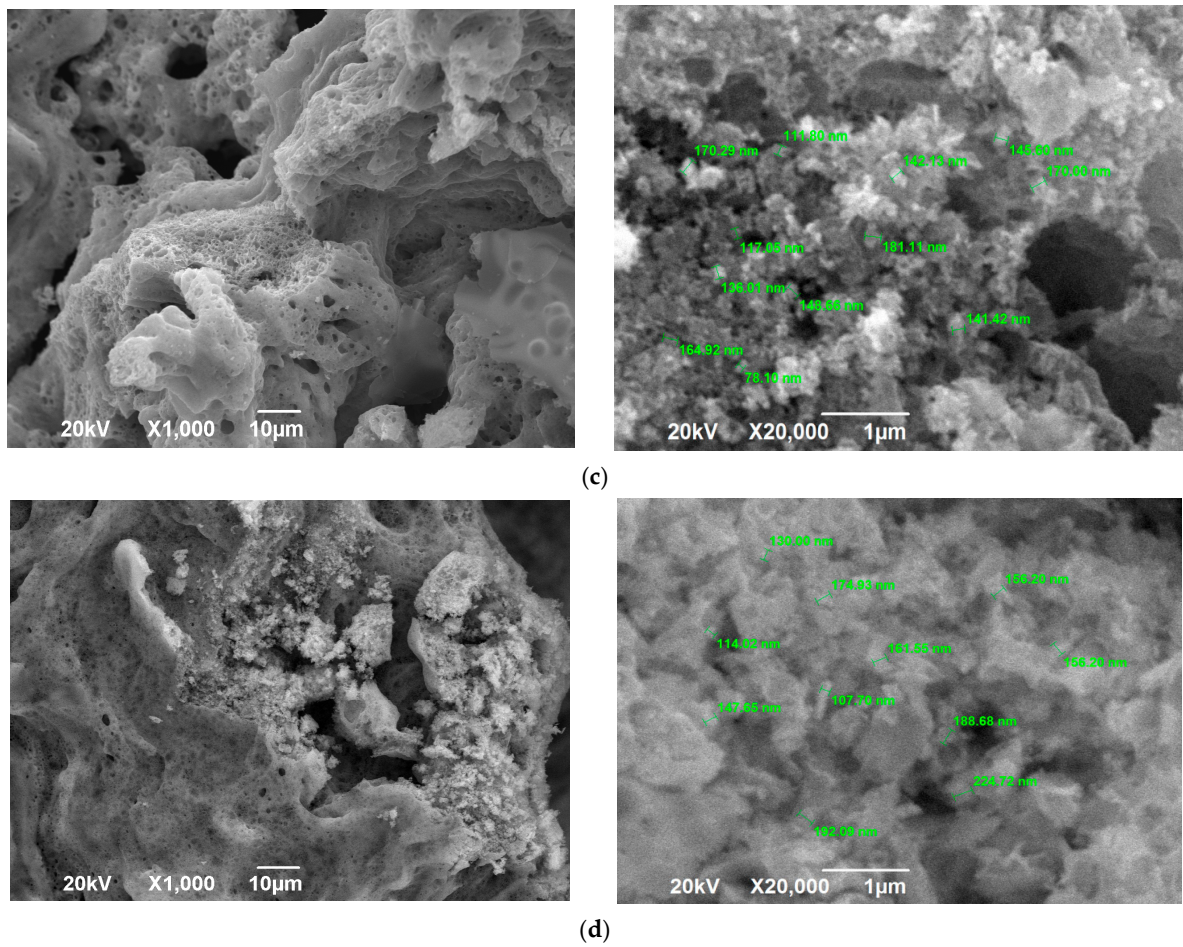
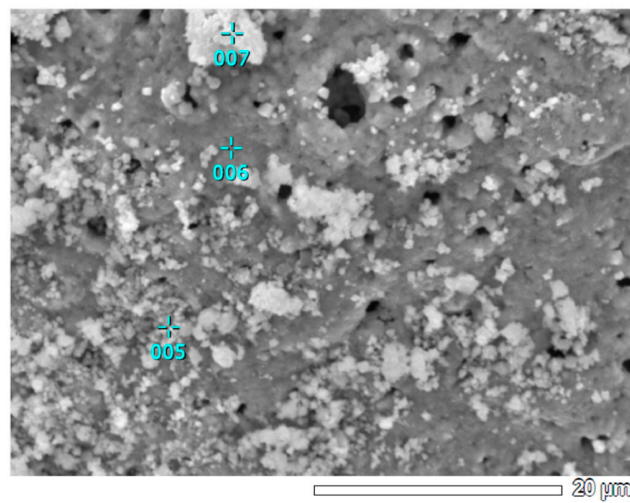


Figure 3. SEM images of the SCS product at various ϕ : (a) $\phi = 0.25$; (b) $\phi = 1$; (c) $\phi = 2$; (d) $\phi = 3$.



Element	Element content (wt.%) in the numbered spots		
	005	006	007
C	6.07	4.92	8.36
O	12.09	10.83	31.06
Zn	81.83	84.25	60.58

Figure 4. EDS analysis of the local elemental composition of the SCS product at $\phi = 0.25$.

The XRD results for the minimum value $\varphi = 0.25$ (Figure 2a) show that the synthesis product consists of two phases: zinc oxide (ZnO) and free carbon (C). To make it easier to evaluate and distinguish the characteristic peaks of ZnO and C, the signs \bullet and \blacktriangledown are added to them, respectively. The presence of free carbon can be explained by the fact that at a minimum value of φ , the combustion temperature is minimal and not high enough for the complete oxidation of glycine even with an excess of oxygen, which leads to the appearance of free carbon in the combustion product [24,27]. High, narrow reflection peaks of ZnO indicate the formation of good crystalline ZnO powders obtained by the synthesis. The sizes of the crystallites determined by calculation according to the Scherrer formula are 22, 26, and 18 nm at the three peaks with the highest intensity, and the average size of the crystallites is 22 nm. It can be seen from Figure 3a that the resulting powder has a homogeneous structure with non-agglomerated, clearly defined particles of equiaxed crystals of submicron sizes. Thus, it can be concluded that an ultrafine powder with a particle size of less than 1 μm , consisting of a mixture of nanoscale and submicron particles, has been synthesized. The results of the EDS analysis of the local elemental composition of this powder at three spots are shown in Figure 4. These results show content from 4.92 to 8.36 wt.% of the carbon in combustion product, which corresponds to the results of the XRD analysis in Figure 2a for the presence of free carbon in the product.

When φ increases from 0.5 up to $\varphi = 3$, XRD patterns show the presence of only ZnO; free carbon is no longer detected (Figure 2b–d) due to the formation of free carbon in amorphous form and bound carbon in unburned carbonaceous fragments of organic fuel residue after pyrolysis [20,27]. (Since the XRD patterns in Figure 2b–d show the presence of only the ZnO phase, the \bullet sign is not added to the characteristic peaks of ZnO.) An increasingly smooth transition from the level of the main background to the level of peaks, which are becoming wider and weaker, indicates the appearance and the increasing share of an amorphous component in the synthesis product. This is confirmed by the structure of the synthesized product in the form of a solidified foam with great many pores of various diameters and agglomerates of small nanoscale and submicron particles that are difficult to distinguish (Figure 3b–d). The amorphous component increased due to the solidification of a gel-like residue with intense gas evolution. An increase in the width of the lower part of the peaks indicates the presence of smaller crystallites with an average size of 13 nm at $\varphi = 1$ and 6 nm at $\varphi = 2$ in compliance with the Scherrer formula. According to XRD data (Figure 2), a single-phase ZnO with a wurtzite crystal structure of P63mc space group is formed by the SCS reactions at all values of the φ parameter.

The results of the EDS determination of the local carbon content in the SCS product for different values of the molar ratio of fuel to oxidizer (φ) are shown in Figure 5, where the three lines correspond to the local carbon content at three different spots of the combustion product at the same φ .

As can be seen in Figure 5, there is a clear pattern of increasing carbon content in the combustion product from 6% at $\varphi = 0.25$ to 30% at $\varphi = 3$, which indicates an increase in the content of unburned fragments of organic fuel with an increase in the fuel content in the initial mixture of reagents.

3.3. Combustion Products after Calcination

The contamination of the target zinc oxide with high carbon content in combustion products can be eliminated by calcinating (annealing) these products in an oxidizing air atmosphere [20,25,27,30]. The SCS products for $\varphi = 1, 2$, and 3 were calcined for 2 h at a temperature of 650 $^{\circ}\text{C}$, often used in studies of ZnO nanopowders. Upon calcination in air at 650 $^{\circ}\text{C}$, all samples of the SCS products became white, which indicated the burning away of the free and bound carbon from the zinc oxide. The XRD patterns of the calcined products for $\varphi = 1, 2$, and 3 turned out to be almost identical and are shown in Figure 6 for $\varphi = 3$.

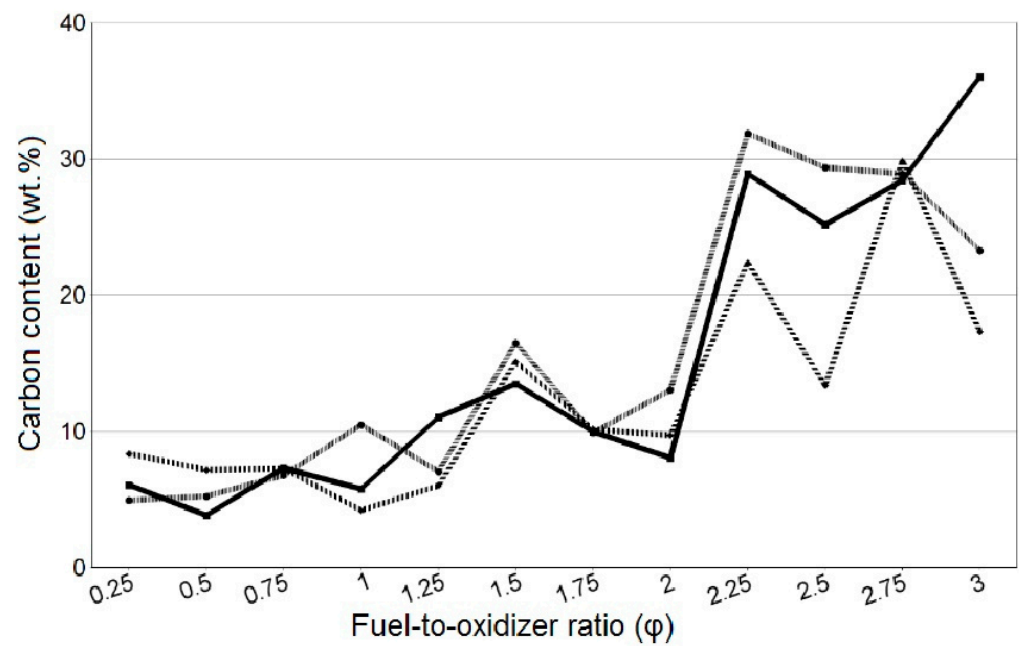


Figure 5. Local carbon content (wt.%) at three spots of the SCS product at different ϕ .

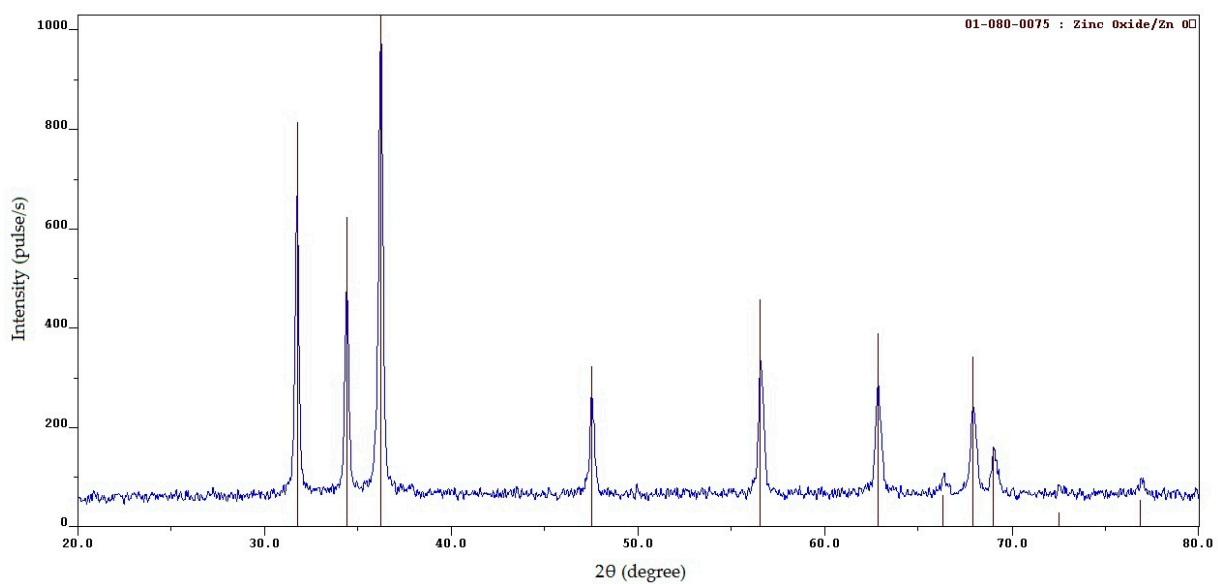


Figure 6. XRD patterns of the SCS product at $\phi = 3$ after calcination.

From the comparison of Figure 6 with Figure 2b–d, it is clearly seen how the XRD patterns of SCS products differ significantly before and after calcination. After calcination, they have high, narrow reflection peaks indicating the presence of a well-formed crystal structure in the resulting zinc oxide with a significantly larger average crystallite size of 44 nm for each ϕ . The local carbon content at three spots of the products after calcination was (wt.%): 1.78, 2.52, and 1.77 at $\phi = 1$; 0.64, 0.55, and 0.81 at $\phi = 2$; and 1.02, 0.35, and 1.22 at $\phi = 3$, all respectively. That is, carbon content was on average about 1 wt.%, which is significantly less (especially at large ϕ) compared with the carbon content of 5–30 wt.% in the products before calcination (Figure 5). The microstructure of the SCS products after calcination at 650 °C for 2 h is shown in Figure 7.

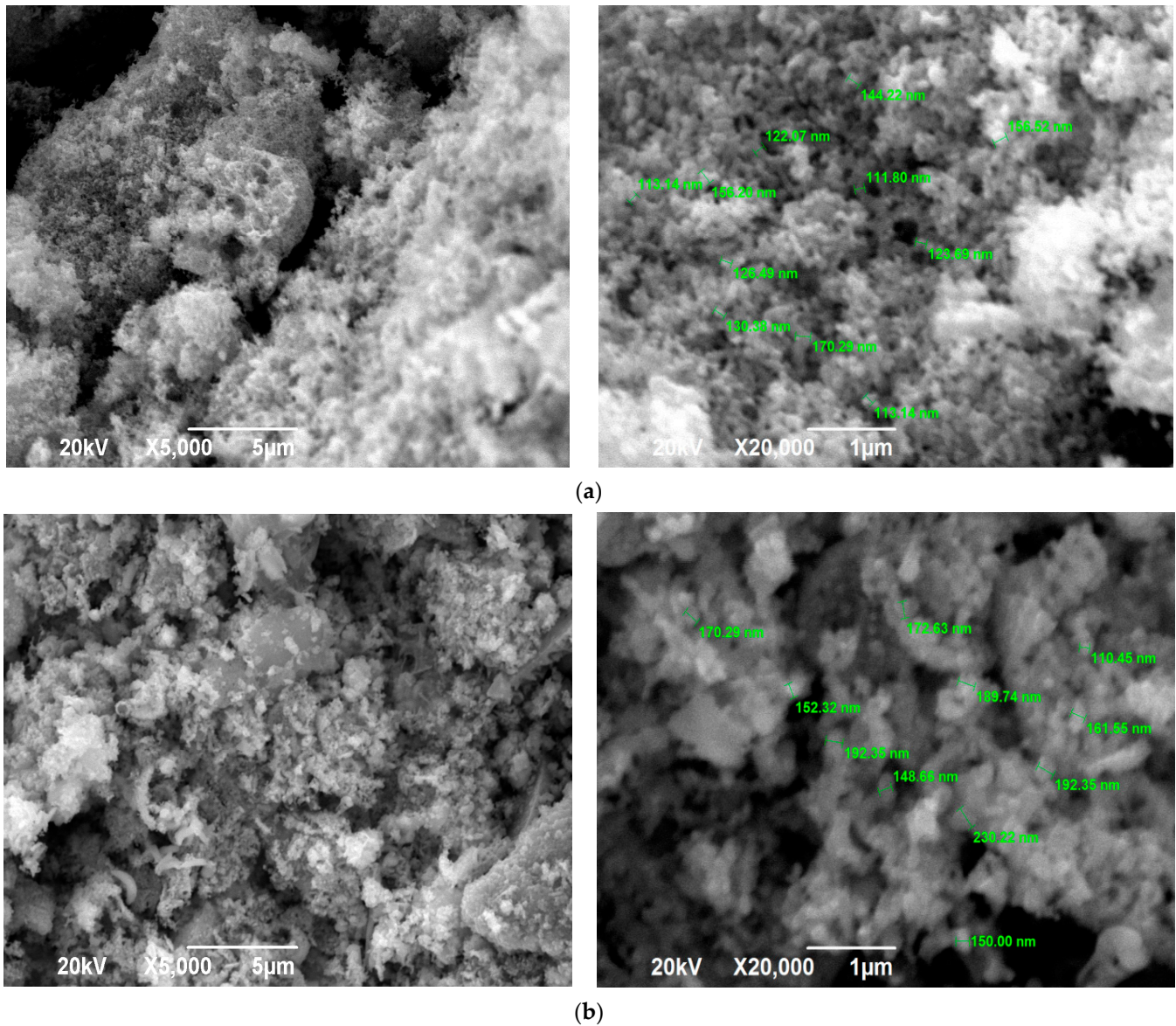


Figure 7. SEM images of the SCS product at various ϕ after calcination: (a) $\phi = 2$; (b) $\phi = 3$.

The SEM images in Figure 7 for $\phi = 2$ and $\phi = 3$ practically do not differ, which confirms the earlier conclusion about the formation of almost the same product for $\phi = 1, 2,$ and 3 after calcination for 2 h at a temperature of $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ based on the identity of the product diffractograms for $\phi = 1, 2,$ and 3 . Figure 7 shows a transition from the structure before calcination (Figure 3) in the form of a solidified amorphous foam with a great many pores of various diameters and agglomerates of small nanoscale and submicron particles that are difficult to distinguish to a more homogeneous structure of a powder-porous body of agglomerates of clearly defined crystalline nanoscale and submicron particles of various shapes: lamellar, equiaxed, rounded.

The research results for the particle-size distribution of the powder SCS product for different ϕ after calcination by the laser diffraction of aqueous suspensions are shown in Figure 8. The captions indicate the median diameters of D_{50} particles. Particles in aqueous suspensions were subjected to ultrasonic treatment until their size stopped changing.

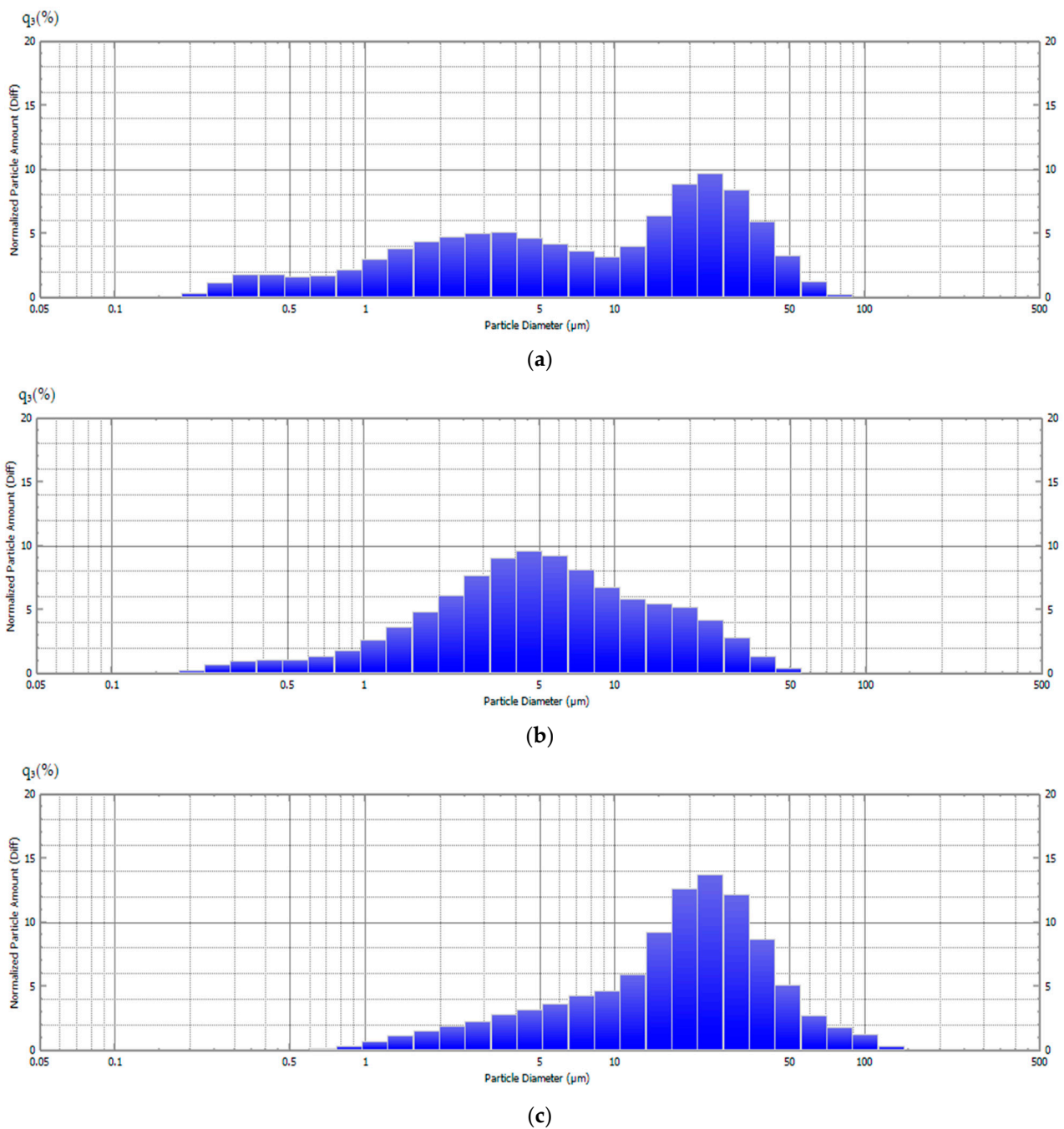


Figure 8. Particle-size distribution of the powder SCS product at various ϕ after calcination: (a) $\phi = 0.25$, $D_{50} = 9.0 \mu\text{m}$; (b) $\phi = 1$, $D_{50} = 5.1 \mu\text{m}$; (c) $\phi = 2$, $D_{50} = 19.8 \mu\text{m}$.

Figure 8 shows that these are mixtures of submicron and micron particles from 0.2 to 100 μm , which does not correspond to the sizes of ultrafine (<1 μm) nanoscale and submicron ZnO particles in the images obtained using a scanning electron microscope (Figure 7). This difference can be explained by the fact that the particles in the aqueous suspension are both ultrafine ZnO particles and strong sintered porous agglomerates from 0.2 to 100 μm in size isolated from nanoscale and submicron ZnO particles that are not separated by ultrasonic treatment in water. Thus, after calcination, the SCS product is a powder mixture of individual ultrafine ZnO particles and porous agglomerates up to 100 μm in size sintered from the ultrafine ZnO particles with an average crystallite size of 44 nm.

3.4. Band Gap Energy and Photocatalytic Activity of ZnO Powders

The results of measurements of the band gap energy of ZnO powders synthesized by the SCS method at various molar ratios of fuel to oxidizer (φ) and calcined at various durations at 650 °C are presented in Table 1.

Table 1. The band gap energy (eV) of ZnO at various φ and calcination duration.

φ	Calcination Duration (h)						
	0	0.25	0.5	1	2	3	9
0.25	3.233	3.246	3.242	3.249	3.252	3.249	3.242
1	3.272	3.274	3.269	3.271	3.267	3.273	3.274
2	3.244	3.281	3.275	3.283	3.290	3.283	3.287

In general, we can say that the band gap of all powders is identical and ranges from 3.2 to 3.3 eV. Since photocatalysis is carried out under the irradiation of an ultraviolet lamp with a photon energy of 3.37 eV, and the band gap of synthesized ZnO powders is less than this value, all powders must exhibit photocatalytic activity under these conditions. Note that the band gap energy depends more on φ than on the duration of calcination. Non-calcined samples with $\varphi = 0.25$ and $\varphi = 2$ showed smaller band gaps than the calcined ones. As a rule, the calcination leads to a slight decrease in the band gap due to the ordering of the structure, but in this case the opposite trend was observed. These differences in the band gap may be associated with changes in morphology, particle size, and surface microstructure, as well as with various defective structures of synthesized ZnO powders, which requires additional research [30,31].

The study of the photocatalytic activity of ZnO powders synthesized by SCS at various values of the φ parameter and subjected to the calcination of various durations from 0.5 to 9 h at 650 °C was carried out in the decomposition of phenol dissolved in 100 mL of water at an initial concentration of $C_0 = 1$ mg/L under the action of ultraviolet irradiation with a wavelength of 365 nm. The results of this study are shown in Figure 9 as a dependence of the relative concentration (%) of phenol (C/C_0) in an aqueous solution on the ultraviolet irradiation time (h) at different φ after different durations of ZnO calcination (the numbers at the lines denote the duration of powder calcination (h), and the number 0 denotes the powder not subjected to calcination).

It can be seen from Figure 9 that the calcination significantly increases the photocatalytic activity of the synthesized ZnO powder, and the longer the calcination, the more significant. In cases where ZnO powder was used without calcination (0) or after a short calcination (0.5), the graphs even show a slight increase in the concentration of phenol by several percent more than 100% in the initial period of the experiment with a decrease in the concentration of phenol as the duration of irradiation increased. This increase in concentration above 100% is associated with the release of unburned organic fuel residues from porous agglomerates of ZnO particles into the solution. These residues have fluorescent properties analogous to phenol, and the total concentration of these residues and phenol is reflected on the graph and could exceed 100%. However, in cases where ZnO powder was used after prolonged calcinations, leading to significant reductions in the remains of unburned organic fuel in the porous agglomerates of ZnO particles, no excess of 100% is observed. The longer the calcination, the less remains of unburned fuel, the better the crystallinity of ZnO powders, and the faster the concentration of phenol decreases during irradiation. At $\varphi = 0.25$ and 1.0, the activity is maximal in ZnO powders after 9 h of calcination. The photocatalytic activity does not depend as much on φ as on the duration of calcination, but at $\varphi = 2$, the too-long calcination of the powder slightly reduced its photocatalytic activity; here, the greatest activity was observed in the powder after calcination for durations of 1 and 3 h, which can be related to the enlargement of the ZnO powder during too-long calcination.

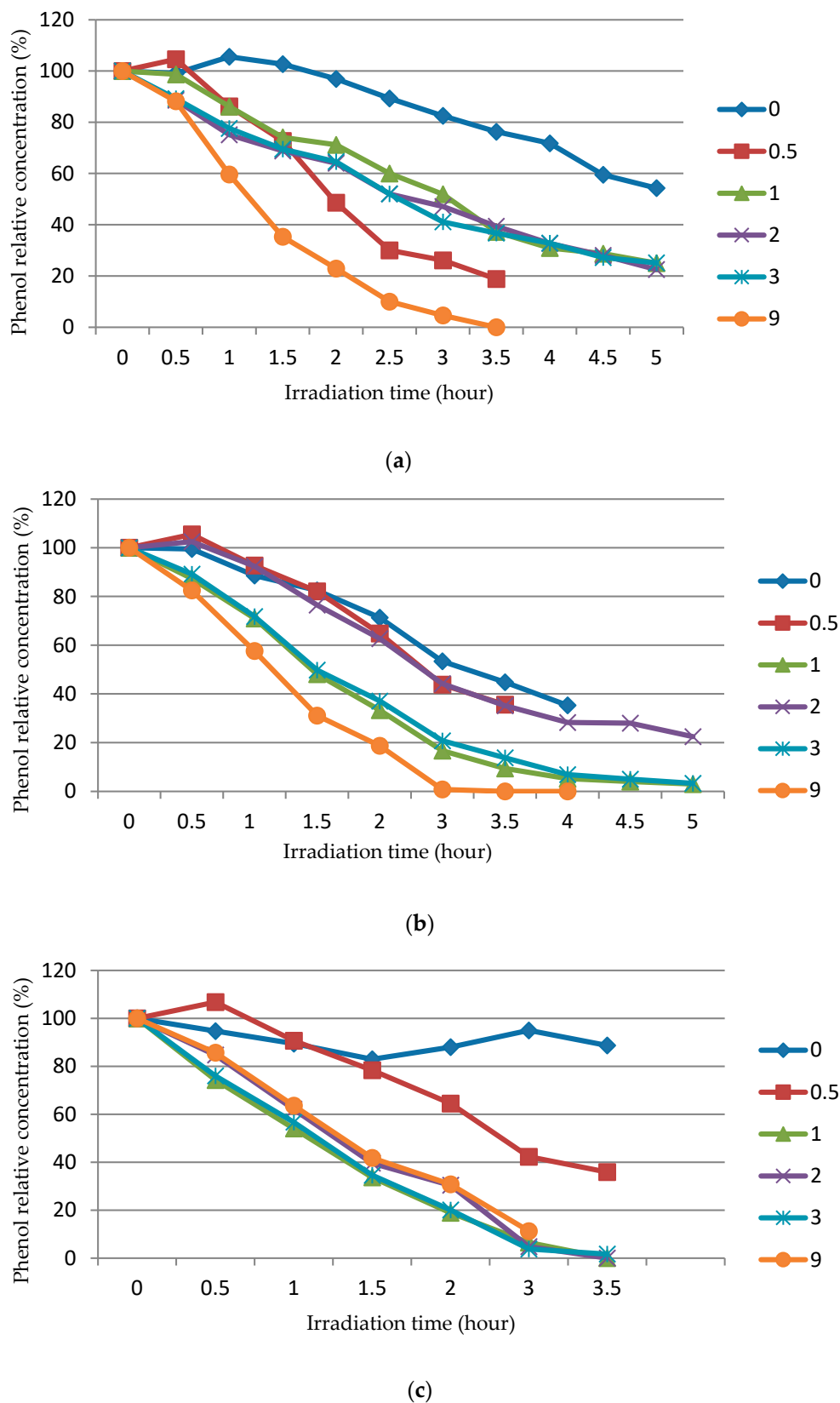


Figure 9. The dependence of the relative concentration (%) of phenol (C/C_0) in an aqueous solution on the ultraviolet irradiation at different φ after different durations of ZnO calcination (numbers at the line designate hours): (a) $\varphi = 0.25$; (b) $\varphi = 1$; (c) $\varphi = 2$.

In principle, a decrease in the concentration of phenol under the action of ultraviolet irradiation can also occur due to photolysis, that is, a chemical reaction of the decomposition of molecules of a chemical compound under the action of photons. In this regard, the photolysis activity was measured in an experiment. To do this, the phenol solution was subjected to ultraviolet irradiation in the absence of ZnO powder. The results of the experiment are presented in Table 2. As can be seen from Table 2, during the first 4 h of irradiation, the concentration of phenol practically does not decrease, and only at 24 h does it decrease by 14.6%. Thus, photolysis can be ignored when discussing the results of experiments obtained during 5 h of irradiation and presented in Figure 9.

Table 2. The dependence of the relative concentration (%) of phenol (C/C_0) in an aqueous solution on the ultraviolet irradiation time (h) in the absence of ZnO particles in the solution.

The Relative Concentration (%) of Phenol (C/C_0)						
Irridation time (h)	0	1	2	3	4	24
C/C_0 (%)	100	98.4	97.5	98.3	99.0	85.4

The possible influence of another factor on the change in the concentration of phenol in the solution was also considered. The adsorption of phenol molecules on the surface of reactor walls and on the surface of ZnO particles is an important phenomenon that is produced at the same time as photodegradation. In order to separate the adsorption effect from the photocatalytic impact, special experiments were conducted in which the phenol solution was in contact with the solid particles under the dark regime for several hours. The results of these experiments are presented in Figure 10.

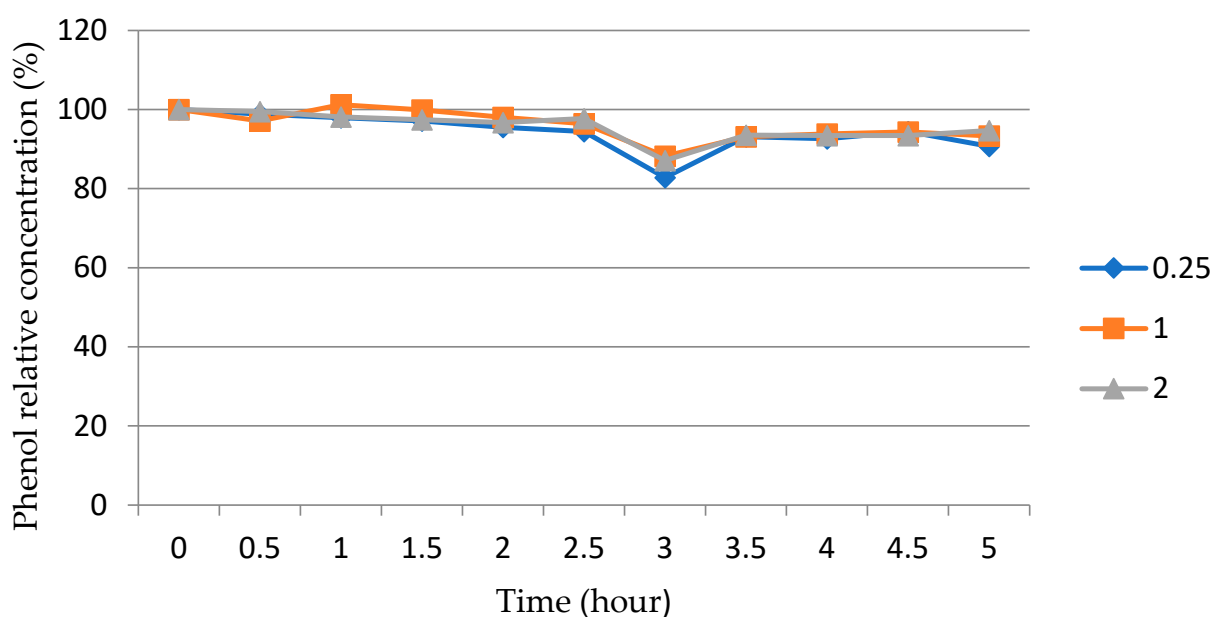
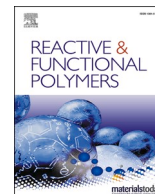


Figure 10. The dependence of the relative concentration (%) of phenol (C/C_0) on the time (h) under the dark regime in an aqueous solution in contact with ZnO particles synthesized at different ϕ (numbers at the line designations) after calcination at 650 °C for 1 h.

Figure 10 shows the same slow decrease in phenol concentration over time in a solution with various synthesized and calcined ZnO powders under the dark regime, that is, in the absence of ultraviolet irradiation, reaching about 10% in 5 h. As follows from Figure 9, under the action of ultraviolet irradiation, the concentration of phenol in a solution with calcined ZnO powders decreases significantly faster and can reach almost zero, that is, indicating the almost complete decomposition of phenol in less than 4 h. During this time, the decrease in the concentration of phenol due to photolysis is 1–2.5% according to Table 2.



Review

Application of polydimethylsiloxane in photocatalyst composite materials: A review

Ilya M. Sosnin^{a,c}, Sergei Vlassov^{a,b}, Leonid M. Dorogin^{a,*}

^a ITMO University, Kronverksky Pr. 49, bldg. A, St. Petersburg 197101, Russia

^b Institute of Physics, University of Tartu, W. Ostwaldi Str. 1, 50412 Tartu, Estonia

^c Togliatti State University, Belorusskaya str. 14, Togliatti 445020, Russia



ARTICLE INFO

Keywords:

Photocatalyst
Polydimethylsiloxane
Porous material
Functional coating
Nanocomposite

ABSTRACT

Efficient and environmentally friendly purification of wastewaters from toxic pollutants is a serious challenge both for science and industry. One of the most promising approach consists in photocatalytically-driven chemical degradation of organic pollutants to form nontoxic gases. High efficiency is achieved when photocatalyst is used in a form of a fine powder. However, it gives rise to a new problem related to filtration and separation of photocatalyst particles from water that is being purified. We demonstrate how involvement of polydimethylsiloxane (PDMS) in preparation of photocatalytically-active materials in various configurations, e.g. PDMS as a host for embedding for photocatalyst particles, impervious or porous PDMS as a carrier for surface-mounted photocatalyst, or PDMS chemically bonded to photocatalyst in a form of a thin coating can help to overcome limitations of powder photocatalyst and increase the efficiency of photocatalysis. The whole range of native properties of PDMS such as optical transparency, ease of fabrication and fine-tuning of the base properties of material, chemical stability, ecological friendliness among others makes PDMS superior when compared to other candidates for fabrication of photocatalyst composites.

1. Introduction

Purification of industrial wastewater from toxic pollutants is one of the main problems in ecology and environmental sciences. Highly toxic substances such as e.g. alcohols, aldehydes, petroproducts, phenol, ethylene glycol, formaldehyde, methanol and others can be dangerous when dissolved in water already at concentration as low as 5 ppb [1]. Such small amounts of pollutants can be removed by chemical degradation to form nontoxic gases (CO₂, H₂O, N₂ etc.). This principle has become the basis for a group of purification methods known as *advanced oxidation processes* (AOPs) [2]. Among the AOP methods, *photocatalysis* is the most promising one due to number of factors. First, while other kinds of AOP require using high power electricity like e.g. ozonation equipment [3], photocatalytic treatment of water or air can be initiated with solar irradiation reducing the cost of purification process and making it more environmentally friendly. Moreover, photocatalysis allows oxidation of pollutants without using special oxidants, such as a hydrogen peroxide or ozone. Toxic by-products of decomposition of the oxidants stay in water after treatment.

Mechanism of photocatalytic process is well-known (see schematic in

Fig. 1). Photocatalysis is related to photovoltaic properties of semiconductor materials and occurs as a result of interaction of semiconductor surface with photons of light. Incident photon activates the electron located in valence band resulting in formation of electron-hole pair. This further leads to creation of active radicals, such as activated oxygen and hydroxyl radicals, capable of oxidizing the pollutants. The key parameter of photocatalyst is the width of band gap that relates to the energy of photon capable of initiating the degradation process.

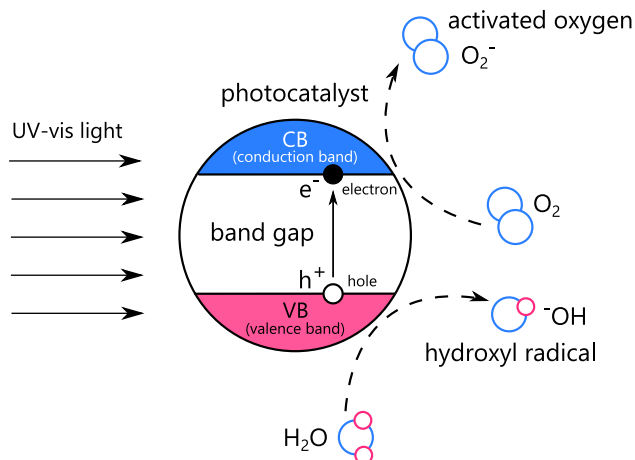
Activity of photocatalysts is increasing with reducing the average size of particles due to increasing of active surface area [4] therefore powders consisting of finer particles of photoactive materials (e.g. TiO₂, ZnO and others) are typically preferred. This, however, gives rise to the agglomeration problem, reducing the efficiency of photocatalysis, and complicates the separation of fine particles from water after photocatalysis. For instance, the use of nanoporous membranes drastically reduces the rate of purification. To avoid this problem, catalyst particles can be fixed on a substrate (support) [5,6]. This helps to mitigate the agglomeration problem [7] and, as a result, decreasing particles consumption per litre and increasing the number of cycles of photocatalytic process without the loss of activity [8].

* Corresponding author.

E-mail address: leonid.dorogin@majorrevision.com (L.M. Dorogin).

Photocatalytic Decomposition of Organic Contamination

(a) formation of oxidation agents



(b) catalytic decomposition

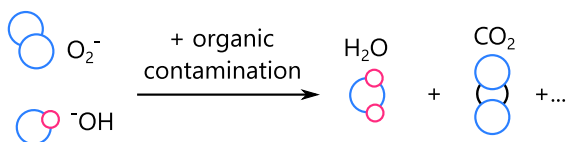


Fig. 1. Schematics of photocatalytic process. Photocatalytic decomposition process includes: (a) formation of oxidation agents; (b) catalytic decomposition itself.

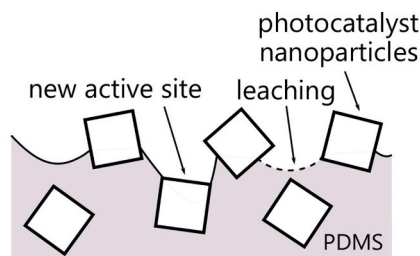
A number of materials were studied as a candidate for catalyst support, e.g. cement stone [9,10]. Using of photocatalyst powders in concrete-based composites enables creation of self-cleaning surface with anti-fouling effect. Another candidate was zeolite [11] because of its hierarchal porous structure that provide high surface area for photocatalysis. However, photocatalysis actually slows down in zeolite due to light scattering [11]. Moreover, both materials are not transparent, therefore, photocatalytic process will take place only on the irradiated side of the support. The use of transparent glass as the support was also reported [12–17]. However, glass is a brittle material, therefore special care should be taken during exploitation of such photocatalytic set-up. Moreover, the listed materials are rigid, which sets additional limitations when used in curved geometry structures. Where flexibility is beneficial, cotton textile can be used [18], which is however not transparent. The use of cellulose [19] and PMMA [20] were reported, however both materials may degrade due to photocorrosion.

Based on potential applications and problems reported in available studies where photocatalyst was fixed on various substrates we can highlight number of parameters that are desirable for carrier (support) material to make it suitable for water purification.

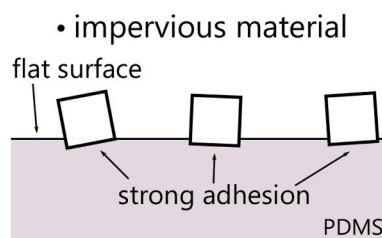
- Chemical stability, to avoid deterioration of the carrier under the influence of photocatalyst and impurities.
- Low toxicity to exclude additional contamination of water that is being purified.
- Low solubility in water to ensure longer operation time of the composite and to prevent photocatalyst from getting into water due to dissolved carrier.
- Hydrophobic properties, to attract organic pollutants from water and hence to increase the efficiency of photocatalysis.

Structural Configurations of PDMS-Based Photocatalyst Composites

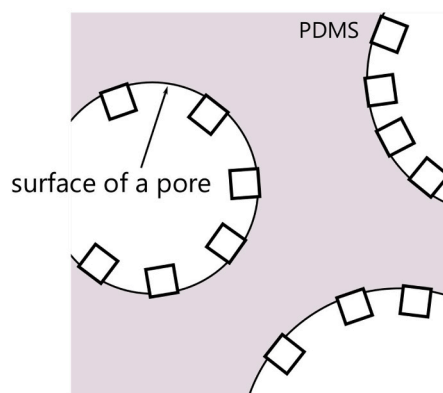
(a) photocatalyst embedded in bulk



(b) photocatalyst deposited on surface



• porous material



(c) photocatalyst coated with PDMS

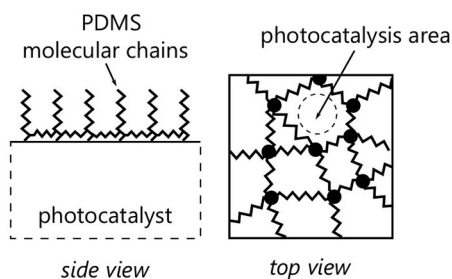


Fig. 2. Schematics of structural configuration options for PDMS-based photocatalyst composites, including: (a) photocatalyst embedded in bulk; (b) photocatalyst deposited on surface of impervious or porous material; (c) photocatalyst coated with PDMS chains.

- High dielectric constant (2.2–3.5), to avoid charge dissipation that will otherwise prevent photocatalysis [21].
- Good adhesion between carrier and photocatalyst particles to avoid detachment of photocatalyst during exploitation.

- Transparency, to avoid shadowing effect and to allow using both surfaces of the carrier.
- Flexibility, to allow installation of the carrier on curved surfaces.

At the moment, one of the most suitable candidates for the role of a support material is polydimethylsiloxane (PDMS). It does not have previously mentioned limitations and possess the whole range of beneficial properties for photocatalytic purification applications including, but not limited to transparency [6], flexibility, chemical stability against corrosive effect of some common photocatalysts (e.g. copper oxide [22] and zinc oxide [23]), low toxicity, low solubility in water, high dielectric constant. Nonpolar (hydrophobic) surface of PDMS promotes the adsorption of hydrocarbons on photocatalysts fixed on [5] or covered by [24] PDMS and protects photocatalyst from bio-fouling [25]. Moreover, due to the fact that fabrication of PDMS-based materials starts from liquid phase followed by cross-linking to obtain final solid material, it is possible to tune the properties of resulting composite by adding other liquids and powders into a liquid precursor before cross-linking. In the solid state, PDMS can be modified further by post treatment with e.g. plasma [26,27], ozone [28], UV [28], focused ion [29] or electron [30] beams and by chemical means etc.

More detailed look into advantageous characteristics and use of PDMS in photocatalytic applications is covered further in the present review and includes analysis of available works that involve PDMS as a support or coating material for photocatalyst in purification applications.

2. PDMS in photocatalysis – literature overview

In this section, we will briefly overview available works on photocatalytic water purification setups that involve PDMS. In the majority of studies PDMS was used as a carrier, fulfilling the role of either the support (substrate) coated with photocatalyst, or of a basis of a composite filled with catalyst particles (Fig. 2a-c). In a few cases, considered at the end of the section, PDMS was applied in form of a functional monomolecular coating on photocatalyst (Fig. 2d).

The use of PDMS in photocatalytic materials was introduced in 2003 [24] where it was applied as an intermediate layer between PMMA substrate and titania (TiO_2) photocatalyst to slow down the photocorrosion that is caused by PMMA/ TiO_2 interaction. The role of PMMA was to serve as a rigid base. Composite had overall good efficiency in decomposition of organic substances. However, the activity exhibited a slightly decreasing trend with the increase of PDMS layer thickness. After that work, number of authors have studied combination of PDMS with TiO_2 in context of photocatalysis. The efficiency of PDMS/ TiO_2 and Polyester/ TiO_2 composites in gas-phase degradation of ethanol at 200 °C was compared [31]. PDMS-based composite was efficient only in the first cycle of photocatalysis, while polyester composite retained photocatalytic activity also in subsequent cycles. Authors link the decrease of PDMS/ TiO_2 composite activity to chemical degradation of PDMS caused by KOH that was used for surface treatment at the preparation stage in order to increase hydrophilicity, which can be useful for degradation of toxic chemicals with hydrophilic properties. These results suggest that PDMS is not suitable for use in strongly alkaline environments. Authors also note that despite some degradation observed at the surface of PDMS/ TiO_2 composite film as a function of the UV exposure time, this appears to be one of the reasons for the maintenance of the catalytic activity through continuous leaching of the surface and renewing active sites at the catalyst. Interaction of TiO_2 with PDMS in PDMS- TiO_2 composites can be further improved if specially modified TiO_2 particles are used [32]. The activity of PDMS/ TiO_2 composite in degradation of methyl orange was shown to be ~3 times higher compared to TiO_2 without PDMS support. Authors explain this phenomenon by high sorption activity of PDMS towards pollutants dissolved in water. Pollutants attracted by PDMS get closer to photocatalyst resulting in increased reaction rate.

Principle of High-Efficiency PDMS-Based Multilayer Photocatalyst Composites

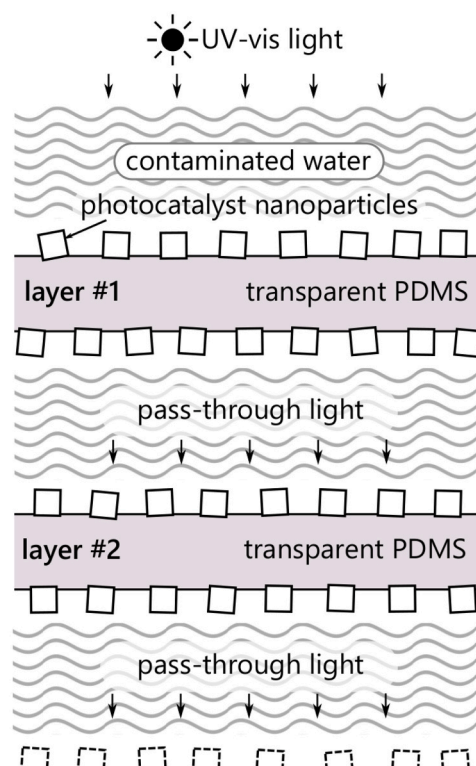


Fig. 3. Schematic illustration of principle of PDMS-based multilayer photocatalyst composite material. PDMS layers host photocatalyst nanoparticles and enable light passing-through due to their transparency.

Benefits of PDMS elasticity when used as support material for photocatalyst were demonstrated [33]. Authors have tested PDMS/ TiO_2 composite in photocatalytic oxidation of methylene blue in two forms: planar and bent into circular profile. No dependence of photocatalytic activity on the bending radius was found making PDMS a suitable support for uneven and curved surfaces such as inner surface of any reservoirs.

PDMS can be used also in form of a porous sponge [34]. TiO_2 nanocatalyst particles formed a layer on inner surface of the PDMS pores. Authors demonstrated that obtained composite sponges were capable of removing organic pollutants such as the toxic dye Rhodamine B from water via synergistic effects of adsorption and photocatalytic degradation under solar light. The overall dye removal efficiency of the composite was comparable to that of a similar amount of the TiO_2 in solution. However, the use of composite eliminates the need for complicated separation of the catalyst particles from the solution. Porous composite was shown to be more effective than solid.

Liquid TiO_2 -PDMS mixture can be sprayed onto different materials (glass slide, rubber, cotton, silicon wafer and paper) followed by curing to obtain solid hydrophilic coating [35]. Described approach benefits from increased photocatalytic activity and simplified process of catalyst separation from water after the reaction. It should be noted, that although the hydrophobic behaviour is beneficial for the operation of photocatalytic devices, a homogeneous and continuous deposition of the hydrophobic agent on the photocatalyst can hinder the radiation reaching the photocatalyst. This limitation can be potentially avoided via heterogeneous surface modification like e.g. formation of superhydrophobic-hydrophilic patterns on the surface of TiO_2 -PDMS composite films [36]. Patterns can be erased and then reconstructed with the use of UV irradiation and thermal treatment, demonstrating

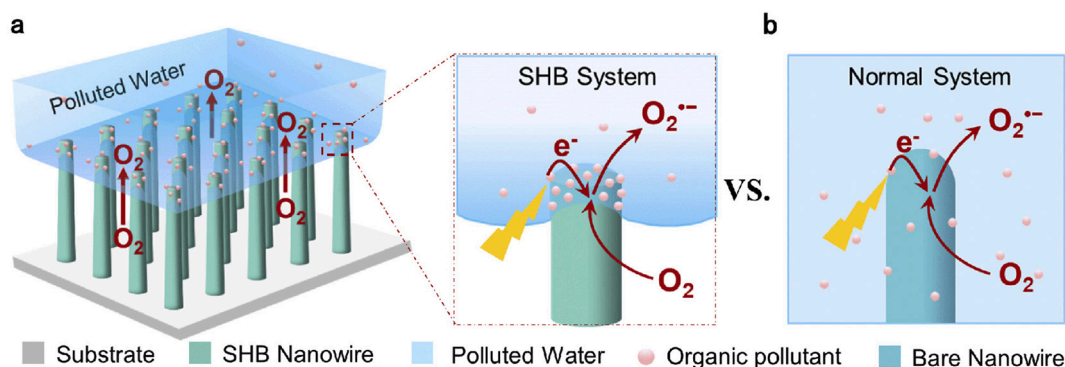


Fig. 4. (a) Schematic illustrations of the superhydrophobic SMPD system and the reaction interface microenvironment, respectively. (b) Interface microenvironment of the conventional solid–liquid diphase SMPD system. (Adopted from [54]).

rewritable wettability without the need for organic chemicals. Proposed approach can be beneficial also for other materials and applications including the development of self-cleaning surfaces.

Although studied the most, TiO₂ is not the only photocatalyst used in conjunction with PDMS. Recently a novel piezo-catalytic composite material on the basis of porous PDMS combined with barium titanate (BaTiO₃, BTO) was reported [37]. Efficiency of the composite was successfully demonstrated in degradation of Rhodamine B (RhB) dye solution by ~94%. Material exhibited excellent stability after repeated decomposition of 12 cycles. Authors assume that under ultrasonic excitation the piezoelectric BTO materials create separated electron–hole pairs that react with hydroxyl ions and oxygen molecules to generate superoxide (•O²⁻) and hydroxyl (•OH) radicals for organic dye degradation. Synergetic effect of ultrasonic treatment with ultraviolet irradiation provide enhanced efficiency of photocatalysis. The degradation efficiency of RhB is associated with the piezoelectric constant, the specific surface area, and the shape of the material. Considering that many photocatalysts have piezoelectric properties (like e.g. ZnO [38]), piezocatalysis may become a second important factor in catalytic activity of polymeric composites. Elastic properties of PDMS are beneficial in operation of such materials.

In other work ZnO nanoparticles with specially modified defect structure for higher photocatalytic activity in VIS range were mechanically transferred onto PDMS substrate [39]. Due to high transparency of the composite, the efficiency did not depend on direction of incident light. Light can move through PDMS and activate photocatalyst particles, fixed on opposite side of PDMS. It may be useful for fabrication of specific photocatalytic set-ups with multilayer cell for purification of wastewater under solar irradiation (Fig. 3).

Plasmonic nanoparticles such as gold [40,41], silver [42,43], silver/silver halide [44–46], platinum [47,48] etc., can enhance photocatalysis by accumulating photons of certain wavelength and promoting electrons into conduction band of semiconductor [49]. Lee et al. [50] added plasmonic gold nanoparticles to a floating porous PDMS sponge decorated with TiO₂, so that both types of particles situated on inner surface of pores. Highly enhanced photocatalytic activity under both UV and visible light compared to the PDMS–TiO₂ sponge and the PDMS–Au sponge was shown. In addition, recyclability of the composite was demonstrated for multiple cycles. Every type of plasmonic particles is active in certain range of VIS spectrum, therefore combination of plasmonic particles from different materials results in more efficient light usage and increased efficiency of photocatalysis. This fact was utilized in the study [8] where two types of plasmonic particles (Au and Pt) were used alongside with photocatalytic CdS in PDMS matrix. The structure of Au/Pt/CdS layer was regulated with graphene that allowed to decrease the layer thickness and accumulate all three types of particles on a PDMS surface rather than inside. Graphene also contributes to increased photocatalytic activity by reducing recombination probability of electrons

and holes.

In addition to its photocatalytic activity porous PDMS-based materials filled with photocatalyst particles can serve also as an efficient sorbent for separation of water and oil [51]. The use of 2D CN nanofilms as photocatalyst in porous PDMS enhanced hydrophobic properties of composite. Obtained material was highly efficient in absorption of dyes from chloroform and hexane, as well as in separation of water–toluene emulsion stabilised with Tween. Absorption was followed by irradiation with VIS light for 1 h to test the photocatalytic activity of the material. Irradiated samples became colorless indicating that photodegradation of dye was successful. Results of the study suggests that obtained composite can be used e.g. for two-stage elimination of oil spills (absorption followed by photocatalytic oxidation of absorbed oil).

Real wastewaters contain different salt ions. It was demonstrated [52] that the presence of any ions (cations or anions) reduces the efficiency of photocatalysis due to partial absorption of active radicals formed in the process of photogeneration. However, authors prepared PDMS–SiO₂–BiPO₄ composite that demonstrated high efficiency even in the presence of additional salts dissolved in water. Moreover, the presence of HCO₃⁻ even accelerates the photocatalytic reaction by increasing the sorption capacity of PDMS through the surface treatment. This, again, indicates that involvement of PDMS is beneficial compared to powder catalyst.

In recent years, some studies demonstrated that beneficial applications of PDMS in photocatalysis are not limited only to serving as a support or carrier material for photocatalyst. PDMS provides significant advantages also in a form of a thin functional coating on catalyst particles. The ability to apply monomolecular layers of PDMS to catalyst was demonstrated for ZnO nanorods, and TiO₂ films and nanopillars [25]. Solidification of PDMS occurs during the photocatalytic process. As a result, “photocatalytic brush” is formed consisting of the layer of PDMS with protruding nanorods of photocatalyst. The surface of the photocatalyst becomes hydrophobic and attracts hydrocarbons from the water resulting in increased efficiency of the photocatalysis. Hydrophobic properties did not change after 15 days of exposure to sunlight. Moreover, the coating is resistant to biological fouling due to hydrophobicity and photocatalytic mechanism of surface decontamination. Authors applied PDMS coating also on TiO₂ nanoparticles and obtained stable suspension of photocatalyst particles in nonpolar solvent. It allowed photocatalytic reaction to be performed in nonpolar liquid. Such process can be useful in important industrial applications like e.g. soft oxidation of benzene to phenol. Neves [53] et al. reported modification of TiO₂ thin films with two different types of PDMS: hydroxyl and vinyl-terminated. In cases where the functionalization was heterogeneous it resulted in a significant increase in surface roughness, allowing these samples to present hydrophobicity and photocatalytic activity. Zhou [54] et al. applied PDMS onto TiO₂ nanowires transversely fixed on fluorine-doped tin oxide coated glass support. Due to hydrophobic

Stages of PDMS-Based Photocatalyst Composites Fabrication

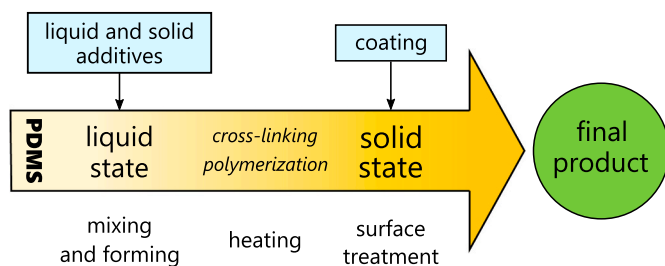


Fig. 5. Schematics of material processing stages used in fabrication of PDMS-based photocatalyst composites. Photocatalyst can be added in the liquid solution at the mixing stage or can be applied onto the surface of solidified PDMS. Optional surface treatment may include irradiation with light, plasma treatment, chemical treatment etc.

properties of nanowires the air medium was formed between them and photocatalysis took place at abundant concentration of oxygen (Fig. 4). Authors report 30-fold increase in photocatalytic activity compared to uncoated TiO₂ nanowires.

3. Methods of fabrication of PDMS-photocatalyst composites

In this section, we will overview different approaches to preparation of PDMS-based composites for photocatalytic applications. For convenience, common preparation routes can be roughly divided into three groups:

- mixing catalyst particles with a liquid PDMS before curing, so that resulting material has catalyst incorporated in the matrix;
- applying photocatalyst particles onto already solidified PDMS support;
- coating photocatalyst particles with molecules of PDMS.

Below we will briefly overview some chosen examples in each category to demonstrate the diversity of preparation methods (Fig. 5).

3.1. Incorporation of photocatalyst into liquid PDMS before curing

Preparation of photoactive PDMS-photocatalyst composite can be as straightforward as simply mixing the catalyst particles with liquid PDMS followed by curing, but may also involve intermediate steps and additional processing like separate thermal treatment, irradiation etc. Dissolving of photocatalysts in PDMS before solidification is convenient approach in managing the shape of composite including formation of porous structure [50,55].

A simple method of fabrication of planar composites was described by Lamberti et al. [33]. Ethanol solution contained titanium oxide nanoparticles which had been dispersed by ultrasonic treatment. The solution was poured onto glass surface and heated to evaporate ethanol and create a layer of nanoparticles. Then PDMS prepolymer was landed onto the glass covered by the layer of photocatalysts nanoparticles. Cross-linking was initiated by heating at 80 °C.

Alkaline solutions can be used to modify wetting properties of PDMS composite [31]. Authors added TiO₂ at 10% (w/w) to the 1:10 base and curing agent mixture and stirred until homogeneous suspension. A surface treatment to make this film more hydrophilic was carried out by contact with a 5% (w/v) KOH/ethanol solution for 1 h.

Instead of addition of previously synthesized photocatalyst into liquid PDMS, photocatalyst may be synthesized from liquid precursors inside liquid PDMS prepolymer [24,52] following well-known sol-gel route [56]. This approach allows to obtain uniform distribution of

photocatalyst particles in PDMS. Iketani et al. [24] prepared TiO₂/PDMS hybrid sol by hydrolyzing Ti(OPri)₄ in solution of PDMS. Ti(OPri)₄/tetrahydrofuran (THF) solution was added dropwise to the mixed solution of PDMS, H₂O, HNO₃ and THF at room temperature followed by continuous stirring for 17 h. Alternatively, sol-gel-assisted route was used for preparation of PDMS-SiO₂-BiPO₄ (P/Si/Bi) via thermal degradation of bismuth oxybromide into a solution composed of PDMS-OH [52].

Creation of PDMS-based photocatalytic films may be realized by several methods. For example, spin-coating is used for deposition of liquid PDMS contained photocatalytic nanoparticles onto different surfaces, such as a glass [31], poly(methyl methacrylate) (PMMA) [24] and other. After deposition films are heated to initiate the cross-linking. Porosity and roughness of support also influence the properties of photocatalytic composite. Liquid PDMS-photocatalyst solution can be brushed [57] onto solid substrates such as medical stone, pumice stone and fiber glass. In another study [35] authors sprayed PDMS/hexane/TiO₂ solution on different substrates including glass slide, rubber, cotton, silicon wafer, and paper, and then heated them. Hexane was used to decrease viscosity of PDMS during the spraying, and was evaporated during cross-linking.

Liquid PDMS also allows to fabricate porous structure of resulting composite. If porous PDMS-sponges are prepared, photocatalyst can be added into template that is then soaked in liquid PDMS mixture. For instance, Hossain et al. [55] mixed ZnO powder with sugar particles and kneaded the mixture into a 4 cm × 4 cm × 1 cm mold. The resulting block was then dried and dipped into a typical blend of PDMS prepolymer and curing agent with a 10:1 proportion. The PDMS was infiltrated into the pores of the sugar template filling the spaces inside the template due to capillary forces while degassing in a vacuum chamber. The PDMS-filled template was then cured at 80 °C inside an oven for 2 h. Afterward, the sugar/PDMS template was dipped in water to dissolve the sugar and finally dried to get the sponge-like structure. In resulting material ZnO particles were incorporated into the PDMS matrix and attached well on the wall of the PDMS sponges. Similar sugar-template method was used with colloidal TiO₂ nanoparticles added into template [50]. However, their procedure also included in situ reduction of Au nanoparticles from Au precursor at the PDMS sponge pore interface without extra chemicals.

3.2. Applying photocatalyst particles onto already solidified PDMS support

Fabrication of PDMS/photocatalyst composite can be as simple as application of catalyst particles on already solidified PDMS. This can be done mechanically by pressing the photocatalyst-covered Si wafer against flat PDMS sample [39]. Excess photocatalyst was removed by treating samples in an ultrasonic bath. Hickman et al. [34] reported the preparation of porous PDMS sponges filled with TiO₂ particles. In contrast to approach used by Hossain et al. [55], where photocatalyst was mixed with sugar during making of template (See Section 4.1), Hickman et al. [34] prepared porous PDMS using similar sugar template scheme, but catalyst particles were introduced into already cured PDMS sponge in a form of a solution of TiO₂ in hexamethyldisiloxane and ethanol. The residual ethanol was allowed to evaporate at room temperature. In resulting material photocatalyst particles formed a layer on inner surface of the PDMS pores. The use of porous PDMS not only provide increased surface area for photocatalyst, but also prevents so-called “coffee rings” problem that appear during drying of photocatalyst-containing solution deposited onto a flat substrate [58].

3.3. Coating photocatalyst with PDMS molecules

In studies described below PDMS was chemically bonded to photocatalyst in a form of monomolecular coating.

Wooh et al. [25] demonstrated the ability to graft molecules of PDMS

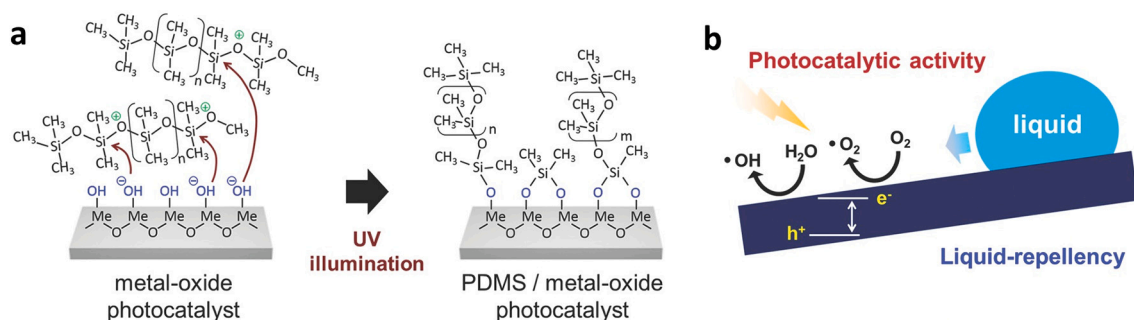


Fig. 6. PDMS grafting reaction on the metal-oxide photocatalyst. a) Schematic of the proposed grafting reaction. PDMS was directly grafted onto the surface via UV illumination, resulting in the formation of Si-O-metal bonds. b) Schematic of the photocatalytic surface, which is liquid repellent. (Adapted from [25]).

to metal-oxide photocatalysts (MOPC) such as TiO_2 and ZnO . Solidification of PDMS occurs during the photocatalytic process. To covalently graft PDMS onto MOPC surfaces, authors illuminated the MOPCs in the presence of trimethylsilyloxy-terminated PDMS (silicone oil) with light (Fig. 6). The required wavelength of light varies between 300 and 500 nm depending on the absorption range of the MOPC. E.g. grafting of TiO_2 film covered with liquid PDMS was successfully performed under 400 nm UV light. The unbound PDMS was removed by rinsing with toluene and tetrahydrofuran (THF), while chemical bonds between PDMS chains created a molecular network. Photocatalysis takes place on the surface of semiconductor between PDMS chains. After the grafting reaction, PDMS layers with dry thicknesses in the range of 7.5–12 nm were formed depending on viscosity of PDMS used. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of the PDMS- TiO_2 film revealed the formation of Si-O-Si (532.9 eV) and Ti-O-Si (531.4 eV) bonds in addition to the previously existing Ti-O-Ti (530.9 eV) bonds. The grafting of PDMS to MOPC can be tentatively understood as follows: Under UV illumination, MOPCs generate electron-hole pairs, which excite hydroxyl groups and water molecules on the surfaces. The activated molecules partially cleave siloxane bonds of surrounding PDMS. These segmented siloxane-based chains form a covalent bond with the MOPC (Fig. 6a) via a Me-O-Si (Me: metal) bond, which result in grafted PDMS brush. Procedure was performed also on TiO_2 nanopillars and ZnO nanorods. Estimated density of PDMS molecular chains on the surface of TiO_2 nanopillars was 0.25 nm^{-2} . According to their experiments this was sufficient to preserve long-term photocatalytic activity of MOPC.

Neves [53] et al. described the synthesis of monomolecular hydrophobic photocatalytically-active self-cleaning PDMS coating on TiO_2 films prepared via sol-gel route [59] using solution containing titanium isopropoxide and isopropanol. Prepared TiO_2 thin films were modified with two different types of PDMS: hydroxyl (AHH) and vinyl-terminated (AHV) – and prepared by two distinct routes: Route A, which involved a modified TiO_2 sol-gel process, and route B, consisting in the functionalization of TiO_2 films after their calcination. In the first route (RA), a modified TiO_2 sol-gel solution containing both hydrophobic agent (AHH and AHV) and the titanium isopropoxide in isopropanol was prepared. TiO_2 films were functionalized only with AHH, since the sol-gel containing AHV did not present sufficient stability for the deposition. This sol-gel preparation occurred analogously to TiO_2 sol-gel, with an addition of the hydrophobic agent to the reaction medium. The resulting solution was used to deposit 5 layers of thin films on clean glass substrates by dip-coating. After the deposition of each layer, the films were submitted to a thermal pre-treatment at 80°C . After reaching the desired thickness, the resulting films were calcined. In the second route (RB), thin films containing five layers were prepared as described previously. These films were then immersed in an AHH or AHV solution in toluene and exposed to UV-A radiation. Then films were washed thoroughly with toluene. Each route was best suited for a different type of PDMS. The PDMS modification occurred by a covalent linkage allowing a better durability of the functionalization on TiO_2 surface.

In another study [54] the photocatalyst was used in the form of the forest of TiO_2 nanowires grown on fluorine-doped tin oxide coated glass substrates. The PDMS solution was drop-casted onto fabricated surface and treated by ultraviolet irradiation so that PDMS chemically reacted with nanowires. Unreacted liquid PDMS was washed with hexamethylene.

4. Discussion

In this section, we would like to summarize key properties of PDMS that make it attractive for photocatalytic purification applications either in form of a support for a catalyst particles or as a thin functional coating chemically bonded to photocatalyst.

Shortly after cross-linking, surface of PDMS is sticky and acts as a binder, increasing the adhesion of catalyst particles to the substrate [60–62] and eliminating the need of filtration and separation of catalyst from water. Chemical stability of PDMS against corrosive effect of some common photocatalysts (e.g. copper oxide [22] and zinc oxide [23]) provided by siloxane chemical bonds, makes it beneficial over other polymers, such as e.g. poly(methyl methacrylate) (PMMA) [24], polyacrylamide [63] and etc. Moreover, PDMS in form of monomolecular coating [24] can help to protect also the catalyst against photocorrosion. PDMS is non-toxic, making it suitable for domestic applications. However, it is nonbiodegradable. Therefore, care should be taken when utilizing used PDMS-based materials. It also can be recycled. Transparency of PDMS [6] is close to that of silicone glass allowing to utilize the whole surface of PDMS without shadowing effect [39]. The energy of Si-O-Si bond is 443 kJ/mol [32], so PDMS is stable under irradiation. Flexibility of PDMS makes it suitable for use on arbitrarily curved surfaces of various water reservoirs [33] and prevents the resulting material from cracking [52,57] that is often a problem for many oxide solid materials prepared by sol-gel method. Low density of PDMS [57] enables creation of photocatalysts floating on water. PDMS is also one of the main materials in making of microfluidic devices that can be readily used for photodegradation of various pollutants [17]. However, elastic modulus of PDMS may be insufficient for some microfluidic devices with high width/height ratio due to the risk of collapse or damage [16]. Worth noting that PDMS is stable at elevated temperatures [64], which can be useful in purification of air exhaust of chemical factories. It should be noted though, that PDMS is not stable in strongly alkaline environments [31], but is better suitable for solutions with neutral pH like e.g. for purification of waste waters of petrochemical plants from phenol using e.g. ZnO (that is also sensitive to alkaline environments) as photocatalyst, at final stage of water purification after standard methods of filtration were already applied. Hydrophobicity of PDMS helps to prevent photocatalyst from being covering with bio-organic layers [25] during long-time use in water.

Important that PDMS can significantly enhance the efficiency and rate of the photocatalytic process. Nonpolar surface of PDMS promotes adsorption of hydrocarbons and other oil products on photocatalysts

Table 1
Select properties of PDMS that are beneficial for photocatalytic applications.

Key features of PDMS	Why photocatalytic applications benefit
Sticky shortly after cross-linking	Increase adhesion of catalyst particles to substrate [60–62]
Relatively high chemical stability	Resistant to corrosive effect of some common photocatalysts [22,23] and elevated temperatures [64]
Non-toxic	Suitable for domestic applications
Transparency [6]	Allows to use the whole surface without shadowing effect [39]
Mechanical flexibility	Can be used on curved surfaces. Prevents composite from cracking. [33,52,57]
Nonpolar and alterable surface [26–30]	Promotes adsorption of hydrocarbons [5,24]

fixed on [5] or covered by [24] PDMS and, as a result, the rate of photocatalysis is increased [5]. The increase can reach up to 30-fold if special nanostructured surface is used where air can be trapped and provide additional oxygen for photocatalysis when system is immersed into water [54].

Some of the beneficial properties of PDMS can be further tuned in order to better meet the needs of particular applications. Main motivations for altering properties of PDMS may include, but not limited to:

- Increased adhesion provides better fixation of the photocatalyst on the surface of PDMS and reduces the risk of leakage of the catalyst particles into water.
- Controlled polarity may improve sorption of pollutants while reducing the sorption of side salts that are present in wastewaters.
- Controlling the roughness and topography of the PDMS may help to achieve more efficient distribution of catalyst particles on the substrate surface

Bulk properties can be modified by various additives during composite fabrication. For instance, strong polymer-filler interaction may improve mechanical strength and hardness of the PDMS [65] while gold nanoparticles block formation of chemical bond Si-O-Si leading to increased elasticity [66]. Surface properties are typically modulated by post treatment like plasma [26,27], ozone [28], UV [28], focused ion [29] or electron [30] beams and by chemical means. Chemical treatment is the most flexible as it enables changing functional groups connected to silicon atoms. For example, hydrophilicity can be modified by treatment with polydopamine (PD) [67] or PEG-acrylate [68]. Even simple immersion into hot water [69] leads to formation of SiOH groups from residual SiH groups and results in increased wettability. Some treatments, like e.g. exposure of PDMS to electrical discharge [70], may have temporary effect and surface properties will recover to pre-treatment state after some time. It should be also noted that additives, including catalyst particles, may increase surface roughness and reduce adhesion [71].

Last, but not least - PDMS is a well-studied and reasonably priced material that is produced on industrial scale worldwide [72]. The same can be said about the most common photocatalysts like e.g. TiO₂. As was shown in the present review, photoactive PDMS-based composites can be prepared via relatively simple routes. All this makes PDMS attractive material for photocatalytic applications.

For convenience, some chosen features of PDMS that makes it attractive for applications in photocatalysis are briefly summarized in Table 1.

5. Conclusion

In this review, we demonstrated that PDMS has the whole range of characteristics that make it attractive material for photocatalytic water purification applications with great potential of making the process more convenient and effective. It can be used as a carrier, fulfilling the

role of either the support (substrate) coated with photocatalyst, or of a basis of a composite filled with catalyst particles. Alternatively, PDMS can be chemically bonded to photocatalyst in a form of a thin functional coating. Probably the main limitation of PDMS is that it is not stable in strongly alkaline environments, but is better suitable for solutions with neutral pH like e.g. final stage of water purification after standard methods of filtration were already applied.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was supported by Russian Science Foundation project grant 18-19-00645 «Adhesion of polymer-based soft materials: from liquid to solid».

References

- [1] WHO International Chemical Safety Cards, ICSC, 2020.
- [2] T. Oppenländer, Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts, Wiley, 2002.
- [3] C. Gottschalk, A. Saupe, J.A. Libra, Ozonation of water and waste water: a practical guide to understanding ozone and its application, Wiley-VCH, Weinheim; Chichester, 2010.
- [4] G. Cernuto, N. Masciocchi, A. Cervellino, G.M. Colonna, A. Guagliardi, Size and shape dependence of the photocatalytic activity of TiO₂ nanocrystals: A Total scattering Debye function study, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 3114–3119.
- [5] I.F.J. Vankelecom, Polymeric membranes in catalytic reactors, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3779–3810.
- [6] D. Cambié, C. Bottecchia, N.J.W. Straathof, V. Hessel, T. Noël, Applications of continuous-flow photochemistry in organic synthesis, material science, and water treatment, *Chem. Rev.* 116 (2016) 10276–10341.
- [7] G. Li, L. Lv, H. Fan, J. Ma, Y. Li, Y. Wan, X.S. Zhao, Effect of the agglomeration of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic performance in the aqueous phase, *J. Colloid Interface Sci.* 348 (2010) 342–347.
- [8] J. Fang, C. Zhou, Y. Chen, L. Fang, W. Wang, C. Zhu, Y. Ni, C. Lu, Efficient photocatalysis of composite films based on plasmon-enhanced triplet–triplet annihilation, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 717–726.
- [9] B. Neppolian, Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes, *J. Hazard. Mater.* 89 (2002) 303–317.
- [10] M. Lackhoff, X. Prieto, N. Nestle, F. Dehn, R. Niessner, Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement—influence of semiconductor type and cement ageing, *Appl. Catal. B Environ.* 43 (2003) 205–216.
- [11] M. D'Auria, L. Emanuele, R. Racioppi, V. Velluzzi, Photochemical degradation of crude oil: comparison between direct irradiation, photocatalysis, and photocatalysis on zeolite, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 32–38.
- [12] N. Daneshvar, D. Salari, A. Niaei, M.H. Rasoulifard, A.R. Khataee, Immobilization of TiO₂ Nanopowder on glass beads for the photocatalytic decolorization of an azo dye C.I. direct red 23, *J. Environ. Sci. Health A* 40 (2005) 1605–1617.
- [13] A. Alinsafi, F. Evenou, E.M. Abdulkarim, M.N. Pons, O. Zahraa, A. Benhammou, A. Yaacoubi, A. Nejmeddine, Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis, *Dyes Pigments* 74 (2007) 439–445.
- [14] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Mirzamohammady, B. Vahid, B. Behnajady, Increasing photoactivity of titanium dioxide immobilized on glass plate with optimization of heat attachment method parameters, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 508–513.
- [15] A.R. Khataee, M.N. Pons, O. Zahraa, Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: influence of dye molecular structure, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 451–457.
- [16] L. Lei, N. Wang, X.M. Zhang, Q. Tai, D.P. Tsai, H.L.W. Chan, Optofluidic planar reactors for photocatalytic water treatment using solar energy, *Biomicrofluidics* 4 (2010) 043004.
- [17] Z. Han, J. Li, W. He, S. Li, Z. Li, J. Chu, Y. Chen, A microfluidic device with integrated ZnO nanowires for photodegradation studies of methylene blue under different conditions, *Microelectron. Eng.* 111 (2013) 199–203.
- [18] B. Tryba, Immobilization of TiO₂ and Fe–C–TiO₂ photocatalysts on the cotton material for application in a flow photocatalytic reactor for decomposition of phenol in water, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 623–627.
- [19] J. Zeng, S. Liu, J. Cai, L. Zhang, TiO₂ immobilized in cellulose matrix for photocatalytic degradation of phenol under weak UV light irradiation, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 7806–7811.

- [20] O. Ounas, A.A. El Foulani, B. Lekhlif, J. Jamal-Eddine, Immobilization of TiO₂ into a poly methyl methacrylate (PMMA) as hybrid film for photocatalytic degradation of methylene blue, *Mater. Today: Proc.* 22 (2020) 35–40.
- [21] J.E. Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, New York, 1999.
- [22] L. Huang, F. Peng, H. Yu, H. Wang, Preparation of cuprous oxides with different sizes and their behaviors of adsorption, visible-light driven photocatalysis and photocorrosion, *Solid State Sci.* 11 (2009) 129–138.
- [23] J. Wang, P. Liu, X. Fu, Z. Li, W. Han, X. Wang, Relationship between oxygen defects and the photocatalytic property of ZnO nanocrystals in nafion membranes, *Langmuir* 25 (2009) 1218–1223.
- [24] K. Iketani, R.-D. Sun, M. Toki, K. Hirota, O. Yamaguchi, Sol–gel-derived TiO₂/poly (dimethylsiloxane) hybrid films and their photocatalytic activities, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 507–513.
- [25] S. Wooh, N. Encinas, D. Vollmer, H.-J. Butt, Stable hydrophobic metal-oxide photocatalysts via grafting polydimethylsiloxane brush, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1604637.
- [26] S. Lopera, R.D. Mansano, Plasma-based surface modification of polydimethylsiloxane for PDMS-PDMS molding, *Int. Scholarly Res. Notices* 2012 (2012) 5, <https://doi.org/10.5402/2012/767151> (767151).
- [27] L. Xiong, P. Chen, Q. Zhou, Adhesion promotion between PDMS and glass by oxygen plasma pre-treatment, *J. Adhes. Sci. Technol.* 28 (2014) 1046–1054.
- [28] J. Song, D. Tranchida, G.J. Vancso, Contact mechanics of UV/Ozone-Treated PDMS by AFM and JKR testing: mechanical performance from nano- to micrometer length scales, *Macromolecules* 41 (2008) 6757–6762.
- [29] B. Liu, J. Fu, Modulating surface stiffness of polydimethylsiloxane (PDMS) with kiloelectronvolt ion patterning, *J. Micromech. Microeng.* 25 (2015) 065006.
- [30] J. Bowen, D. Chenler, A.P.G. Robinson, Direct e-beam lithography of PDMS, *Microelectron. Eng.* 97 (2012) 34–37.
- [31] M. Paschoalino, J. Kiwi, W. Jardim, Gas-phase photocatalytic decontamination using polymer supported TiO₂, *Appl. Catal. B Environ.* 68 (2006) 68–73.
- [32] Y.F. Zhu, K.L. Pan, L. Jiang, Y. Dan, Preparation and evaluation of photocatalytic activity of poly(dimethylsiloxane)–titanium dioxide composites, *Plastics Rubber Comp. Comp.* 36 (2007) 360–364.
- [33] A. Lamberti, Microfluidic photocatalytic device exploiting PDMS/TiO₂ nanocomposite, *Appl. Surf. Sci.* 335 (2015) 50–54.
- [34] R. Hickman, E. Walker, S. Chowdhury, TiO₂-PDMS composite sponge for adsorption and solar mediated photodegradation of dye pollutants, *J. Water Process Eng.* 24 (2018) 74–82.
- [35] Y. Wang, Z. Huang, R.S. Gurney, D. Liu, Superhydrophobic and photocatalytic PDMS/TiO₂ coatings with environmental stability and multifunctionality, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 561 (2019) 101–108.
- [36] K. Nakata, H. Kimura, M. Sakai, T. Ochiai, H. Sakai, T. Murakami, M. Abe, A. Fujishima, UV/thermally driven rewritable wettability patterns on TiO₂-PDMS composite films, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2 (2010) 2485–2488.
- [37] W. Qian, K. Zhao, D. Zhang, C.R. Bowen, Y. Wang, Y. Yang, Piezoelectric material-polymer composite porous foam for efficient dye degradation via the Piezocatalytic effect, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 27862–27869.
- [38] A. Janotti, C.G.V. de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 126501.
- [39] I.M. Sosnin, S. Vlassov, E.G. Akimov, V.I. Agenkov, L.M. Dorogin, Transparent ZnO-coated polydimethylsiloxane-based material for photocatalytic purification applications, *J. Coat. Technol. Res.* 17 (2020) 573–579.
- [40] T. Bora, M.T.Z. Myint, S.H. Al-Harhi, J. Dutta, Role of surface defects on visible light enabled plasmonic photocatalysis in Au–ZnO nanocatalysts, *RSC Adv.* 5 (2015) 96670–96680.
- [41] W. Jiang, S. Bai, L. Wang, X. Wang, L. Yang, Y. Li, D. Liu, X. Wang, Z. Li, J. Jiang, Y. Xiong, Integration of multiple Plasmonic and co-catalyst nanostructures on TiO₂ Nanosheets for visible-near-infrared photocatalytic hydrogen evolution, *Small* 12 (2016) 1640–1648.
- [42] S. Bai, X. Li, Q. Kong, R. Long, C. Wang, J. Jiang, Y. Xiong, Toward enhanced photocatalytic oxygen evolution: synergetic utilization of plasmonic effect and schottky junction via interfacing facet selection, *Adv. Mater.* 27 (2015) 3444–3452.
- [43] V.E. Podaşca, A.L. Chibac, T. Buruiana, E.C. Buruiana, Impact of ZnO and ZnO/Ag nanoparticles on the photocatalytic activity of photopolymerized films, *J. Coat. Technol. Res.* (2016), <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9857-6>.
- [44] C. Hu, Y. Lan, J. Qu, X. Hu, A. Wang, Ag/AgBr/TiO₂ visible light photocatalyst for destruction of Azodyes and bacteria, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 4066–4072.
- [45] P. Wang, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, J. Wei, M.-H. Whangbo, Ag@AgCl: A Highly Efficient and Stable Photocatalyst Active under Visible Light, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 7931–7933.
- [46] H. Zhang, X. Fan, X. Quan, S. Chen, H. Yu, Graphene sheets grafted Ag@AgCl hybrid with enhanced plasmonic photocatalytic activity under visible light, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 5731–5736.
- [47] Y.-L. Chen, Y.-S. Chen, H. Chan, Y.-H. Tseng, S.-R. Yang, H.-Y. Tsai, H.-Y. Liu, D.-S. Sun, H.-H. Chang, The use of nanoscale visible light-responsive photocatalyst TiO₂-Pt for the elimination of soil-borne pathogens ed D Chakravorty, *PLoS One* 7 (2012) e31212.
- [48] D.-S. Sun, Y.-H. Tseng, W.-S. Wu, M.-S. Wong, H.-H. Chang, Visible light-responsive platinum-containing Titania nanoparticle-mediated photocatalysis induces nucleotide insertion, deletion and substitution mutations, *Nanomaterials* 7 (2016) 2.
- [49] E.V. Shirshneva-Vaschenko, I.M. Sosnin, R.K. Nuryev, I.A. Gladskikh, T. G. Liashenko, V.E. Bougrov, A.E. Romanov, Electrical and optical properties of transparent conducting ZnO:Al/AgNP multilayer films, *Mater. Phys. Mech.* 2 (2016) 145–149.
- [50] S.Y. Lee, D. Kang, S. Jeong, H.T. Do, J.H. Kim, Photocatalytic degradation of rhodamine B dye by TiO₂ and gold nanoparticles supported on a floating porous polydimethylsiloxane sponge under ultraviolet and visible light irradiation, *ACS Omega* 5 (2020) 4233–4241.
- [51] I.A. Abdelhafeez, X. Zhou, Q. Yao, Z. Yu, Y. Gong, J. Chen, Multifunctional edge-activated carbon nitride nanosheet-wrapped polydimethylsiloxane sponge skeleton for selective oil absorption and photocatalysis, *ACS Omega* 5 (2020) 4181–4190.
- [52] H. Liu, D. Li, L. Shao, D. Wu, H. Zhang, J. Yuan, F. Xu, Immobilization of nonisolated BiPO₄ particles onto PDMS/SiO₂ composite for the photocatalytic degradation of dye pollutants, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 17 (2020) 4061–4074, <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02736-7>.
- [53] J.C. Neves, N.D.S. Mohalle, M.M. Viana, Polydimethylsiloxanes-modified TiO₂ coatings: the role of structural, morphological and optical characteristics in a self-cleaning surface, *Ceram. Int.* 46 (2020) 11606–11616.
- [54] H. Zhou, X. Sheng, J. Xiao, Z. Ding, D. Wang, X. Zhang, J. Liu, R. Wu, X. Feng, L. Jiang, Increasing the efficiency of photocatalytic reactions via surface microenvironment engineering, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 2738–2743.
- [55] S. Hossain, D.-M. Chun, ZnO decorated polydimethylsiloxane sponges as photocatalysts for effective removal of methylene blue dye, *Mater. Chem. Phys.* 255 (2020) 123589.
- [56] S. Sakka, Preparation and properties of sol-gel coating films, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2 (1994) 451–455.
- [57] F. Xu, W. Tan, H. Liu, D. Li, Y. Li, M. Wang, Immobilization of PDMS-SiO₂-TiO₂ composite for the photocatalytic degradation of dye AO-7, *Water Sci. Technol.* 74 (2016) 1680–1688.
- [58] Q. Li, H. Lin, X. Huang, M. Lyu, H. Zhang, X. Zhang, R. Wang, Paper-based photocatalysts immobilization without coffee ring effect for photocatalytic water purification, *Micromachines* 11 (2020) 244.
- [59] M.M. Viana, T.D.S. Mohalle, G.L.T. Nascimento, N.D.S. Mohalle, Nanocrystalline titanium oxide thin films prepared by sol-gel process, *Braz. J. Phys.* 36 (2006) 1081–1083.
- [60] L. Li, B. Li, J. Dong, J. Zhang, Roles of silanes and silicones in forming superhydrophobic and superoleophobic materials, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 13677–13725.
- [61] G. Ren, Y. Song, X. Li, B. Wang, Y. Zhou, Y. Wang, B. Ge, X. Zhu, A simple way to an ultra-robust superhydrophobic fabric with mechanical stability, UV durability, and UV shielding property, *J. Colloid Interface Sci.* 522 (2018) 57–62.
- [62] S. Vlassov, S. Oras, M. Antsov, I. Sosnin, B. Polyakov, A. Shutka, M.Y. Krauchanka, L.M. Dorogin, Adhesion and mechanical properties of pdms-based materials probed with afm: a review, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 56 (2018) 62–78, <https://doi.org/10.1515/rams-2018-0038>.
- [63] Q. Tang, J. Lin, Z. Wu, J. Wu, M. Huang, Y. Yang, Preparation and photocatalytic degradability of TiO₂/polyacrylamide composite, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 2214–2220.
- [64] K.I. Alder, D.C. Sherrington, Synthesis of spherical particulate polysiloxane resins as catalyst supports, *Chem. Commun.* (1998) 131–132.
- [65] A. Berhane, Degradation and recovery of polydimethylsiloxane (pdms) based composites used as high voltage insulators 148, 2004.
- [66] Q. Zhang, J.-J. Xu, Y. Liu, H.-Y. Chen, In-situ synthesis of poly(dimethylsiloxane)-gold nanoparticles composite films and its application in microfluidic systems, *Lab Chip* 8 (2008) 352–357.
- [67] Y.J. Chuah, Y.T. Koh, K. Lim, N.V. Menon, Y. Wu, Y. Kang, Simple surface engineering of polydimethylsiloxane with polydopamine for stabilized mesenchymal stem cell adhesion and multipotency, *Sci. Rep.* 5 (2015) 18162.
- [68] M. Dirany, L. Dies, F. Restagno, L. Léger, C. Poulard, G. Miquelard-Garnier, Chemical modification of PDMS surface without impacting the viscoelasticity: Model systems for a better understanding of elastomer/elastomer adhesion and friction, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 468 (2015) 174–183.
- [69] J.Y. Park, D. Ahn, Y.Y. Choi, C.M. Hwang, S. Takayama, S.H. Lee, S.-H. Lee, Surface chemistry modification of PDMS elastomers with boiling water improves cellular adhesion, *Sensors Actuators B Chem.* 173 (2012) 765–771.
- [70] M. Meincken, T.A. Berhane, P.E. Mallon, Tracking the hydrophobicity recovery of PDMS compounds using the adhesive force determined by AFM force distance measurements, *Polymer* 46 (2005) 203–208.
- [71] W. Koetnuyom, T. Suhatcho, A. Treetong, T. Thiwawong, AFM force distance curve measurement for surface investigation of polymers compound blend with metal nanoparticles, *Mater. Today: Proc.* 4 (2017) 6205–6211.
- [72] Grand View Research, *Silicone Market Trends | Industry Growth Analysis Report, 2019–2025*, 2019.



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
B01J 37/34 (2018.08); B01J 23/06 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2018115627, 25.04.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.04.2018

Дата регистрации:
05.02.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.04.2018

(45) Опубликовано: 05.02.2019 Бюл. № 4

Адрес для переписки:
445030, Самарская обл., Тольятти, Цветной б-р, 3, кв. 48, Соснину В.М.

(72) Автор(ы):

Викарчук Анатолий Алексеевич (RU),
Малкин Владимир Сергеевич (RU),
Соснин Илья Михайлович (RU),
Белько Вадим Леонидович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

ООО "НПО АКВА" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: CN 102872850 A, 16.01.2013. RU 2627496 C1, 08.08.2017. CN 105921159 A, 07.09.2016. CN 104148046 A, 19.11.2014.

(54) Способ получения фотокатализатора на основе оксида цинка

(57) Реферат:

Изобретение относится к области нанотехнологий получения фотокатализаторов для разложения веществ, загрязняющих воду и воздух, и может быть использован в химической и фармацевтической промышленности, а также в отрасли очистки сточных вод и воздушных выбросов. Способ получения фотокатализатора на основе оксида цинка заключается в растворении хлорида цинка в водном растворе полиатомного спирта в процессе гидротермальной обработки и введении в раствор щелочи с последующим отделением получившегося осадка частиц оксида цинка их промывкой и сушкой, при этом в водном растворе содержится этиленгликоль с концентрацией от 23 до 27%, в котором при температуре раствора от 60 до 80°C с помощью механического перемешивания растворяют от 23 до 27 мл 2М

водного раствора хлорида цинка, обеспечивая его концентрацию в растворе от 0,04 до 0,06 моль/литр, после чего добавляют гидроксид калия из расчета от 40 до 50 грамм на литр раствора и, поддерживая температуру, продолжают до полного растворения гидроксида калия в течение от 1 до 3 часов перемешивание смеси, после чего она остывает естественным способом до комнатной температуры и подвергается центрифугированию до полного осаждения частиц. Технический результат заключается в очистке воды от токсичных органических загрязнителей под действием не только ультрафиолетового излучения, но и под действием видимого света, при этом частицы имеют размер порядка 0,5 мкм, что облегчает их отфильтровывание в процессе очистки воды. 2 з.п. ф-лы, 3 ил., 1 табл.

RU 2 678 983 C1

RU 2 678 983 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 37/34 (2006.01)
B01J 23/06 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
B01J 37/34 (2018.08); *B01J 23/06* (2018.08)

(21)(22) Application: **2018115627, 25.04.2018**

(24) Effective date for property rights:
25.04.2018

Registration date:
05.02.2019

Priority:

(22) Date of filing: **25.04.2018**

(45) Date of publication: **05.02.2019** Bull. № 4

Mail address:

**445030, Samarskaya obl., Tolyatti, Tsvetnoj b-r, 3,
kv. 48, Sosninu V.M.**

(72) Inventor(s):

**Vikarchuk Anatolij Alekseevich (RU),
Malkin Vladimir Sergeevich (RU),
Sosnin Ilya Mikhajlovich (RU),
Belko Vadim Leonidovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

OOO "NPO AKVA" (RU)

(54) **METHOD OF OBTAINING A PHOTOCATALIZER BASED ON ZINC OXIDE**

(57) Abstract:

FIELD: manufacturing technology.

SUBSTANCE: invention relates to the field of nanotechnology for producing photocatalysts for the decomposition of substances that pollute water and air, and can be used in the chemical and pharmaceutical industries, as well as in the sewage treatment and air emissions industry. Method of obtaining a photocatalyst based on zinc oxide is to dissolve zinc chloride in an aqueous solution of polyhydric alcohol in the process of hydrothermal processing and the introduction of alkali into the solution, followed by separation of the resulting precipitate of zinc oxide particles by washing and drying, while in an aqueous solution ethylene glycol with a concentration of from 23 to 27 % is contained, in which at a solution temperature from 60 to 80 °C using mechanical stirring from 23 to 27 ml of 2M of aqueous solution of zinc chloride are dissolved, ensuring

that its concentration in the solution is from 0.04 to 0.06 mol/liter, after which potassium hydroxide is added at the rate of 40 to 50 grams per liter of solution and while maintaining the temperature, mixing is continued until the potassium hydroxide is completely dissolved from 1 to 3 hours; the mixture is stirred, after which it is cooled down to room temperature in a natural way and is subjected to centrifugation until the particles are completely precipitated.

EFFECT: technical result consists in purifying water from toxic organic pollutants under the action of not only ultraviolet radiation, but also under the action of visible light, while the particles have a size of about ½ mcm, which facilitates their filtering during the water purification process.

3 cl, 3 dwg, 1 tbl

Изобретение относится к области нанотехнологий, а именно к способам получения фотокатализаторов для разложения веществ, загрязняющих воду и воздух, и может быть использовано в химической, фармацевтической промышленности, а также в отрасли очистки сточных вод и воздушных выбросов.

5 Получение фотокатализаторов производится по различным технологиям. Основным недостатком большинства существующих фотокатализаторов является их способность работать только под действием ультрафиолетового излучения с энергией более 3,4 эВ. Такое облучение полупроводников необходимо для активизации валентных электронов и перехода их в зону проводимости с целью инициации процесса окисления органических соединений, адсорбированных на поверхности фотокатализатора.

10 Известен способ получения фотокатализаторов на основе наночастиц диоксида титана (патент RU 2408427). Способ заключается в приготовлении водного раствора сульфата титанила с концентрацией 0,1-1,0 моль/л, добавлении в раствор кислоты до получения концентрации 0,15-1,0 моль/л с последующим гидролизом полученного раствора в гидротермальных условиях при температуре 100-250°C в течение 0,5-24 часа и последующем высушиванием полученной суспензии пористого диоксида титана.

Техническим результатом описанного способа является возможность получения пористого фотокатализатора в форме мезопористых частиц с высокой удельной поверхностью, что усиливает его фотокаталитическую активность. Недостатком данного метода является то, что фотокатализатор, полученный по описанной методике, активен только под действием облучения ультрафиолетовыми волнами. Использование специального оборудования, излучающего ультрафиолетовые электромагнитные волны, существенно удорожает процесс фотокатализа и создает дополнительную опасность здоровью персонала обслуживающего данную установку.

25 Модификация фотокатализаторов с целью расширения спектра электромагнитного облучения, активизирующего окисление органических веществ, осуществляется путем допирования полупроводников. Введение примесных атомов в состав фотокатализатора изменяет зонную структуру фотокатализатора и способствует возрастанию его фотокаталитической активности под действием видимого света. Примером такого способа может служить патент RU 2565689, реализующий процесс получения фотокатализаторов на основе наночастиц диоксида титана, модифицированного марганцем, активного под действием видимого света. Для модификации наночастиц диоксида титана ионами марганца в реакционную смесь вводят перманганат калия. Синтез проводится путем взаимодействия сульфата титанила $TiOSO_4 \cdot H_2O$ с аммиаком

30 и перманганатом калия в разбавленной серной кислоте. Полученную смесь нагревают до температуры 80-95°C и вводят в нее раствор соляной кислоты. Образующийся в ходе реакции осадок отделяют фильтрованием, промывают водой и ацетоном, высушивают на воздухе при комнатной температуре. Недостатком вышеуказанного способа является наличие в составе фотокатализатора марганца, что усложняет процесс приготовления и повышает вероятность загрязнения сточных вод ионами марганца.

40 Известен способ получения фотокатализатора на основе оксида цинка, допированного серебром и палладием, проявляющего фотокаталитическую активность под действием видимого света в реакциях разложения диметил-гидразина (CN 102626625 А МПК: B01J 23/66; B01J 23/60; C02F 1/30; C02F 1/58; C02F 101/38, опубликован в 2012 году, Китай). Способ заключается в гидротермальной обработке ацетата цинка, гидроксида натрия и нитрата серебра в растворе этанола при температуре 150-200°C в течение 10-24 часов для получения наночастиц ZnO/Ag. В случае получения наночастиц ZnO/Pd вместо нитрата серебра используется хлорид палладия (II). После

гидротермальной обработки порошок сушится при температуре 50-70°C в течение 6-10 часов. Недостаток метода заключается в использовании дорогостоящих допирующих элементов, повышающих стоимость фотокатализатора.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому способу получения фотокатализатора является патент CN 102872850 В МПК: B01J 23/06, (опубликован в 2012 году, Китай). Метод заключается в термообработке нанопорошка ZnO с целью получения кислородных дефектов на поверхности частиц. Вакансии кислорода на поверхности наночастиц способствуют высокой фотокаталитической активности под действием видимого света. Обработка представляет собой нагрев нанопорошка ZnO в вакууме (давление 0,133 Па) до 240-260°C в течение 3-5 часов. Обработанный таким образом нанопорошок проявляет фотокаталитическую активность под действием видимого света на примере разложения метиленового синего.

Недостатком вышеуказанного способа является его реализация лишь для разложения красителя метиленовый синий, а способность разложения токсичных соединений, встречающиеся в виде примесей в сточных водах, авторами не подтверждается. Для реализации способа требуется наночастицы и оборудование для нагрева в вакууме, что существенно усложняет процесс получения фотокатализатора.

Задачей настоящего изобретения является разработка легко реализуемого способа получения фотокатализатора на основе оксида цинка, позволяющего окислять фенолы и другие ароматические соединения под действием не только ультрафиолетового излучения, но и видимого света, при этом частицы имеют размер порядка 0,5 мкм, что облегчает их фильтрование после фотокаталитической очистки воды.

Способ получения частиц оксида цинка реализуется в смеси раствора этиленгликоля и воды, при концентрации этиленгликоля от 23 до 27%. В растворе в при температуры от 60 до 80°C с помощью механического перемешивания растворяют от 23 до 27 мл 2М водного раствора хлорида цинка, обеспечивая его концентрацию в растворе от 0,04 до 0,06 моль/литр. После этого в раствор добавляют гидроксид калия из расчета от 40 до 50 грамм на литр раствора и, поддерживая температуру, продолжают до полного растворения гидроксида калия в течение от 1 до 3 часов перемешивание смеси. Далее подогрев выключают, и смесь остывает естественным способом до комнатной температуры, и подвергается центрифугированию до полного осаждения частиц.

После центрифугирования полученный осадок диспергируют в ультразвуковой ванне в дистиллированной воде и повторяют процедуру центрифугирования до полного очищения осадка от побочных продуктов.

Промытый осадок просушивают при температуре 105°C до постоянного веса. Полученные частицы ZnO помещают в муфельную печь, затем нагревают, выдерживают 2-3 часа при температуре 600-700°C и медленно охлаждают вместе с муфельной печью и воздухом, находящимся в ней. Общее время процесса термообработки составляет 8-10 часов. Такой процесс обычно называют отжигом.

В предлагаемом способе этиленгликоль препятствует полному растворению оксида цинка с образованием цинката щелочного металла (в нашем случае калия). При указанных режимах гидротермального синтеза образуются относительно крупные частицы оксида цинка, содержащие гидроксид цинка. При нагреве до 200-250°C происходит термическая деструкция всех модификаций гидроксида цинка, а при нагреве до 700°C и медленном охлаждении протекают процессы стабилизации неравновесной субструктуры зерен: перераспределение дислокаций, снижение микроискажений кристаллической решетки, формирование сравнительно крупных совершенных блоков и изменение морфологии поверхности частиц. Все это приводит повышению

фотокаталитической активности частиц.

Таким образом, фотокатализатор, полученный с помощью представленного способа, позволяет очищать воду от токсичных органических загрязнителей под действием не только ультрафиолетового излучения, но и при видимом свете, при этом частицы имеют размер порядка 0,5 мкм, что облегчает их фильтрование в процессе сепарации фотокатализатора от очищенной воды.

Пример использования предлагаемого способа получения фотокатализатора на основе частиц оксида цинка.

В одном литре водного раствора этиленгликоля с его концентрацией 25% растворялось 25 мл 2М водного раствора хлорида цинка при перемешивании полученного раствора механической мешалкой. Затем в полученный раствор при его нагревании до 75°C и постоянном перемешивании вносили 42 г гидроксида калия и доводили его до полного растворения. Перемешивание при нагреве продолжалось в течение 2 часов, после чего смесь остывала естественным способом до комнатной температуры. После этого смесь центрифугировали до полного осаждения образовавшихся в нем частиц.

Полученный осадок промывали в дистиллированной воде путем диспергирования в ультразвуковой ванне "Сапфир" УЗВ-2,8 и повторно центрифугировали до полного очищения осадка от побочных продуктов. Промытый осадок просушивали в сушильном шкафу при температуре 105°C до постоянного веса и разделяли на четыре части в соответствии с числом вариантов последующих опытов.

В исходном варианте - режим «0», отжиг частиц не производился, в режиме «1» температура отжига составляет 200°C, в режиме «2» - 650°C и в режиме «3» - 1000°C. Для отжига использовалась муфельная печь SNOL 8,2/110, время выдержки при заданной температуре составляло 3 часа. Снижение температуры производилось вместе с печью, общее время процесса термообработки, включающего нагревание, выдержку и остывание, составляло 8-10 часов.

Испытания полученных частиц на фотокаталитическую активность проводились на примере окисления растворенного в воде фенола в двух вариантах опытов: под действием дневного освещения и ультрафиолетового излучения.

В первом варианте частицы каждого из четырех режимов отжига в количестве 0,1 г были помещены в четыре стеклянных стакана. В каждый стакан была налита вода, содержащая фенол в концентрации 1 мг/л. Стаканы размещались около окна без прямого попадания лучей солнца, каждый раствор перемешивался при помощи магнитной мешалки. Все эксперименты проводились одновременно, чтобы устранить влияние климатического фактора и обеспечить одинаковую интенсивность и спектральный состав освещения. Продолжительность фотокаталитической очистки раствора составила 25 часов. При окончании светового дня эксперимент приостанавливался, и стаканы помещались в темный шкаф. Периодически из стаканов забирались пробы для анализа концентрации фенола, измерение концентрации фенола производилось с помощью флуориметра Шимадзу RF-6000.

Во втором варианте опытов четыре стакана, установленные на магнитные мешалки, с тем же составом очищаемой жидкости и частиц полученного фотокатализатора помещались под лампу ультрафиолетового излучения Philips TL-D 18 W BLB (365 нм). Очистка осуществлялась в течение 6 часов.

Результаты реализации предлагаемого способа иллюстрируется фиг. 1, где показаны изображения частиц ZnO, полученные на сканирующем электронном микроскопе: а - после сушки при 105°C; б - после отжига при 200°C; в - после отжига при 650°C, г -

после отжига при 1000°C.

На фиг. 2 демонстрируется изменение концентрации фенола в воде в процентах от исходной концентрации в зависимости от времени фотокаталитической очистки полученными при разных режимах термообработки частицами ZnO, при воздействии на них дневного освещения. На графике обозначено: 1 - частицы, отожженные при 1000°C; 2 - частицы, не подвергавшиеся отжигу; 3 - частицы, отожженные при 200°C; 4 - частицы, отожженные при 650°C.

На фиг. 3 демонстрируется изменение концентрации фенола в воде в процентах от исходной концентрации в зависимости от времени фотокаталитической очистки полученными при разных режимах термообработки частицами ZnO, при воздействии на них ультрафиолетового излучения лампы Philips TL-D 18 W BLB (365 нм). На графике обозначено: 1 - частицы, отожженные при 1000°C; 2 - частицы, не подвергавшиеся отжигу; 3 - частицы, отожженные при 200°C; 4 - частицы, отожженные при 650°C.

Характеристики полученных по предлагаемому способу микрочастиц ZnO при разных режимах их отжига при атмосферном давлении воздуха представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Режим отжига		0	1	2	3
Температура отжига, °С		-	200	650	1000
Ширина запрещенной зоны, эВ		3,28	3,26	3,21	3,21
Средний размер частиц, нм		570	550	580	2125
Параметр решетки, Å	a	3,252	3,251	3,259	3,256
	c	5,211	5,208	5,220	5,215
	c/a	1,602	1,602	1,602	1,602
Области когерентного рассеяния (расчет по методу Ритвельда), нм		36	45	140	80
Концентрация калия, % масс.		1,5	1,5	1,5	1,5
Микронапряжения, ϵ_0		0,00072	0,00091	0,00050	0,00014
Субструктура		Ячеистая хаотическая	Ячеистая упорядоченная	Блочная	Субзеренная

Ширина запрещенной зоны полученных частиц была измерена при помощи спектрофотометра Шимадзу UV-2600, оснащенного интегрирующей сферой; средний размер частиц определялся при помощи сканирующего электронного микроскопа Карлзеис Сигма. Структурные характеристики (параметр решетки, области когерентного рассеяния, микронапряжения) определялись при помощи рентгеновского дифрактометра Шимадзу методом Ритвельда в рамках программного пакета Toras фирмы Брукер; химический состав фотокатализатора был определен при помощи рентгенофлуоресцент-ного спектрометра Шимадзу EDX-8000.

Из представленных фотографий видно (фиг. 1), что форма частиц, подвергшихся отжигу, становится более округлой, а средний их размер, как следует из данных таблицы, при нагреве до 650°C остается в диапазоне 550...580 нм. При отжиге 1000°C размер

частиц резко возрастает примерно в четыре-пять раз, что можно объяснить спеканием, рекристаллизацией и образованием агрегатов из микрочастиц (фиг. 1г). Эволюция субструктуры частиц оксида цинка в ходе отжига сводится к трансформации исходной субструктуры с хаотическим расположением дислокаций в упорядоченную ячеистую субструктуру в ходе отжига при 200°C, блочную субструктуру в ходе отжига при 650°C и субзерненную субструктуру в ходе отжига при 1000°C.

С ростом температуры отжига микронапряжения внутри частиц сначала увеличиваются, а потом снижаются. Для активных частиц ZnO, полученных в ходе отжига при 650°C области когерентного рассеяния (ОКР) возрастают более, чем в 3 раза, в сравнении с ОКР частиц без отжига, оставаясь в 5-6 раз меньше, чем размер частицы. При этом для отожженных частиц наблюдается незначительное снижение ширины запрещенной зоны оксида цинка и существенно повышается его фотокаталитическая активность.

Сопоставляя по графику на фиг. 2 время, затрачиваемое на равное снижение концентрации фенола при использовании частиц ZnO без отжига и прошедших отжиг при 650°C можно отметить, что в последнем случае затрачиваемое время примерно в 3,5 раза меньше. При более высокой температуре термообработки (около 1000°C) частицы практически теряют каталитические свойства.

Такой же характер фотокаталитической активности частицы ZnO демонстрируют и при их ультрафиолетовом облучении (фиг. 3). По сравнению с очисткой при дневном освещении, частицы при их ультрафиолетовом облучении обеспечивают более высокую фотокаталитическую активность. Частицы, прошедшие отжиг при 650°C обеспечивают снижение времен очистки примерно в 10 раз. Частицы, прошедшие отжиг при 1000°C, при их ультрафиолетовом облучении имеют самую низкую активность.

С учетом полученных результатов испытаний при реализации способа получения фотокатализатора на основе частиц оксида цинка рекомендуется оптимальный температурный диапазон 600-700°C их отжига при атмосферном давлении воздуха.

Фотокатализаторы, полученные с помощью представленного способа, позволяют очищать воду от токсичных органических загрязнителей под действием не только ультрафиолетового излучения, но и под действием видимого света, при этом частицы имеют размер порядка 0,5 мкм, что облегчает их отфильтровывание в процессе очистки воды. Предлагаемый способ получения фотокатализатора на основе оксида цинка, успешно решает поставленные задачи.

35 (57) Формула изобретения

1. Способ получения фотокатализатора на основе оксида цинка, заключающийся в растворении хлорида цинка в водном растворе полиатомного спирта в процессе гидротермальной обработки и введении в раствор щелочи с последующим отделением получившегося осадка частиц оксида цинка их промывкой и сушкой, отличающийся тем, что в водном растворе содержится этиленгликоль с концентрацией от 23 до 27%, в котором при температуре раствора от 60 до 80°C с помощью механического перемешивания растворяют от 23 до 27 мл 2М водного раствора хлорида цинка, обеспечивая его концентрацию в растворе от 0,04 до 0,06 моль/литр, после чего добавляют гидроксид калия из расчета от 40 до 50 грамм на литр раствора и, поддерживая температуру, продолжают до полного растворения гидроксида калия в течение от 1 до 3 часов перемешивание смеси, после чего она остывает естественным способом до комнатной температуры и подвергается центрифугированию до полного осаждения частиц.

2. Способ получения фотокатализатора по п. 1, отличающийся тем, что после центрифугирования полученный осадок диспергируют с помощью ультразвуковой установки в дистиллированной воде и повторяют процедуру центрифугирования до полного очищения осадка от побочных продуктов, после чего выпавшие в осадок частицы высушивают при температуре 105°C до постоянного веса.

3. Способ получения фотокатализаторов по п. 1, отличающийся тем, что высушенные частицы нагревают, выдерживают при температуре 600-700°C в течение 2-3 часов и медленно охлаждают до комнатной температуры вместе с муфельной печью и находящимся в ней воздухом, при этом общее время термообработки - отжига составляет 8-10 часов.

15

20

25

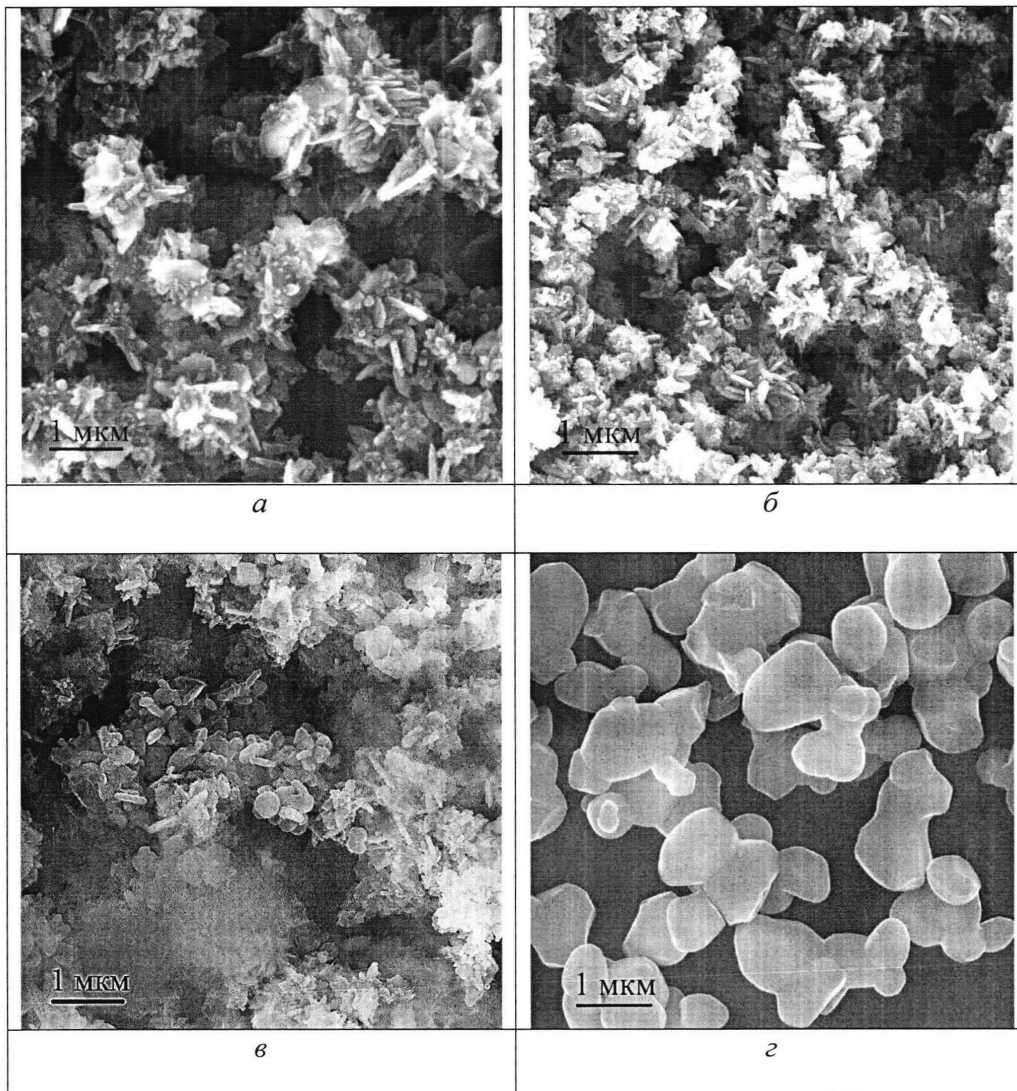
30

35

40

45

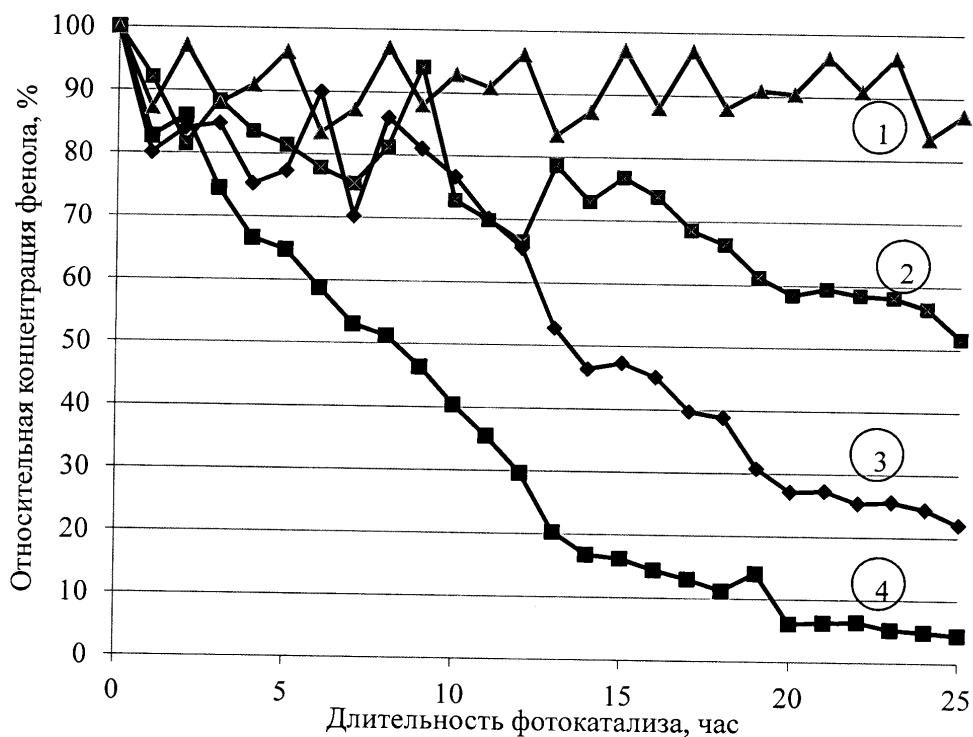
1



Фиг. 1. Изображения сканирующего электронного микроскопа полученных частиц ZnO:

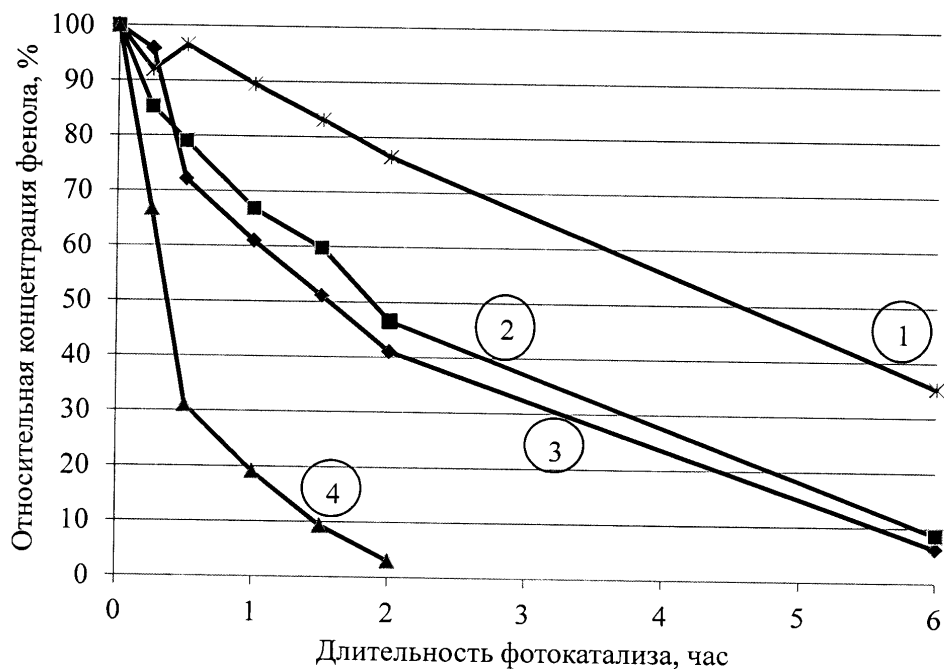
a – после сушки при 105°C; *б* – после отжига при 200°C; *в* – после отжига при 650°C, *г* – после отжига при 1000°C.

2



Фиг. 2. Изменение концентрации фенола в воде в процентах от исходной концентрации в зависимости от времени фотокаталитической очистки полученными частицами ZnO при воздействии на них дневного освещения:

1 – частицы, отожженные при 1000 °C; 2 – частицы, не подвергавшиеся отжигу; 3 – частицы, отожженные при 200 °C; 4 – частицы, отожженные при 650 °C.



Фиг. 3. Изменение концентрации фенола в воде в процентах от исходной концентрации в зависимости от времени фотокаталитической очистки полученными частицами ZnO при воздействии на них ультрафиолетового излучения лампы Philips TL-D 18 W BLB (365 нм):

1 – частицы, отожженные при 1000 °C; 2 – частицы, не подвергавшиеся отжигу; 3 – частицы, отожженные при 200 °C; 4 – частицы, отожженные при 650 °C.



(51) МПК
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 23/06 (2006.01)
B01J 38/66 (2006.01)
B22F 9/04 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 37/03 (2020.02); *B01J 23/06* (2020.02); *B01J 38/66* (2020.02); *B22F 9/04* (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019135667, 05.11.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 05.11.2019

Дата регистрации:
 01.10.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 05.11.2019

(45) Опубликовано: 01.10.2020 Бюл. № 28

Адрес для переписки:

445020, Самарская обл., г. Тольятти, ул.
 Белорусская, 14, ТГУ, ОИС, ПУ

(72) Автор(ы):

Соснин Илья Михайлович (RU),
 Викарчук Анатолий Алексеевич (RU),
 Малкин Владимир Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное Государственное Бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Тольяттинский
 Государственный университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2627496 C1, 08.08.2017.

УЛЕСОВА Д.А. И ДР., Магистерская
 диссертация на тему: Разработка способа
 фотокаталитического разложения
 органических поллютантов с использованием
 наноразмерных частиц оксида цинка,
 Тольяттинский государственный университет,
 2018, 106 с. CN 102872850 A, 16.01.2013. RU
 2678983 C1, 05.02.2019. CN 106964386 A,
 21.07.2017.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА ИЗ ПОРОШКА ОКСИДА ЦИНКА
 МАССОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения фотокатализатора из порошка оксида цинка массового производства, который заключается в том, что частицы ZnO, например, цинковых белил, подвергают дополнительной обработке, обеспечивающей повышение их фотокаталитической активности, в процессе которой порошок диспергируют в содержащей аммиак-гидрат дистиллированной воде до растворения находящегося в порошке гидроксида цинка и образования водорастворимой комплексной соли гидроксид гексааммиакат цинка, отстаивают или центрифугируют полученную суспензию для отделения жидкости

от частиц, промывают полученный осадок частиц дистиллированной водой в процессе диспергирования, и разделяют полученную суспензию отстаиванием, центрифугированием на две фракции с размером частиц 200 нм и менее, и с размером частиц более 200 нм, после чего полученные суспензии декантируют и высушивают до постоянного веса осадка, при этом частицы размером менее 200 нм используют в качестве фотокатализатора. Технический результат заключается в разработке способа получения фотокатализатора, позволяющего повысить его фотокаталитическую активность. 2 пр., 3 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 23/06 (2006.01)
B01J 38/66 (2006.01)
B22F 9/04 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 37/03 (2020.02); B01J 23/06 (2020.02); B01J 38/66 (2020.02); B22F 9/04 (2020.02)(21)(22) Application: **2019135667, 05.11.2019**(24) Effective date for property rights:
05.11.2019Registration date:
01.10.2020

Priority:

(22) Date of filing: **05.11.2019**(45) Date of publication: **01.10.2020 Bull. № 28**

Mail address:

**445020, Samarskaya obl., g. Tolyatti, ul.
Belorusskaya, 14, TGU, OIS, PU**

(72) Inventor(s):

**Sosnin Ilya Mikhajlovich (RU),
Vikarchuk Anatolij Alekseevich (RU),
Malkin Vladimir Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe Gosudarstvennoe Byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Tolyatinskij Gosudarstvennyj
universitet" (RU)**(54) **METHOD OF PRODUCING PHOTOCATALYST FROM ZINC OXIDE POWDER OF MASS PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing a photocatalyst from zinc oxide powder of mass production, which consists in that particles of ZnO, for example, zinc oxide, are subjected to additional treatment, which increases their photocatalytic activity, during which powder is dispersed in distilled water containing ammonia-hydrate until zinc hydroxide in solution is dissolved and zinc hydroxide zinc hydroxide is formed in water-soluble complex salt, settling or centrifugating obtained suspension to separate liquid from particles, obtained

precipitate of particles is washed with distilled water during dispersion, and separating obtained suspension by settling, centrifugation into two fractions with particle size of 200 nm or less, and with particle size of more than 200 nm, after which the obtained suspensions are decanted and dried to a constant weight of the residue, wherein particles smaller than 200 nm are used as a photocatalyst.

EFFECT: technical result consists in developing a method of producing a photocatalyst, which increases its photocatalytic activity.

1 cl, 2 ex, 3 dwg

Изобретение относится к области нанотехнологий, а именно к способам получения фотокатализаторов для разложения веществ, загрязняющих воду и воздух, и может быть использовано в химической, фармацевтической промышленности, а также в отрасли очистки сточных вод и воздушных выбросов.

5 Получение фотокатализаторов производится по различным технологиям. Основным недостатком большинства существующих фотокатализаторов является их способность работать только под действием ультрафиолетового излучения с энергией более 3,4 эВ. Такое облучение полупроводников необходимо для активизации валентных электронов и перехода их в зону проводимости с целью инициации процесса окисления органических соединений, адсорбированных на поверхности фотокатализатора. Например, известен способ получения фотокатализаторов на основе наночастиц диоксида титана (патент 10 RU 2408427). Способ заключается в приготовлении водного раствора сульфата титанила с концентрацией 0,1-1,0 моль/л, добавлении в раствор кислоты до получения концентрации 0,15-1,0 моль/л с последующим гидролизом полученного раствора в гидротермальных условиях при температуре 100-250°C в течение 0,5-24 часа и последующем высушиванием полученной суспензии пористого диоксида титана.

Техническим результатом описанного способа является возможность получения пористого фотокатализатора в форме мезопористых частиц с высокой удельной поверхностью, что усиливает его фотокаталитическую активность. Недостатком данного метода является то, что фотокатализатор, полученный по описанной методике, активен 20 только под действием облучения ультрафиолетовыми волнами. Использование специального оборудования, излучающего ультрафиолетовые электромагнитные волны, существенно удорожает процесс фотокатализа и создает дополнительную опасность здоровью персонала обслуживающего данную установку.

С целью расширения спектра электромагнитного облучения, активизирующего окисление органических веществ, осуществляют модификацию фотокатализаторов путем введения в состав фотокатализатора примесных атомов, что изменяет зонную структуру фотокатализатора и способствует возрастанию его фотокаталитической активности под действием видимого света. Примером такого способа может служить 30 патент RU 2565689, реализующий процесс получения фотокатализаторов на основе наночастиц диоксида титана, модифицированного марганцем. К недостаткам указанного способа является наличие в составе фотокатализатора марганца, что усложняет процесс приготовления фотокатализатора и повышает вероятность загрязнения очищаемых сточных вод ионами марганца.

Известны также способы получения фотокатализатора на основе оксида цинка, который непосредственно получают гидротермальным способом или используют готовые порошки ZnO, подвергающиеся дополнительной обработке. Например, по патенту CN 102872850 В МПК: B01J 23/06, (опубликован в 2012 году, Китай) нанопорошок ZnO с целью получения кислородных дефектов на поверхности частиц 40 нагревают в вакууме (давление 0,133 Па) до 240-260°C в течение 3-5 часов. Обработанный таким образом нанопорошок проявляет фотокаталитическую активность под действием видимого света на примере разложения метиленового синего.

Недостатком вышеуказанного способа является его реализация лишь для разложения красителя метиленовый синий, а способность разложения токсичных соединений, встречающиеся в виде примесей в сточных водах, авторами не подтверждается. Для реализации способа требуется готовые наночастицы ZnO и оборудование для их нагрева в вакууме, что существенно усложняет процесс получения фотокатализатора.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому решению является по

патенту RU 2627496 способ увеличения фотокаталитической активности коммерческих порошков ZnO (>99.0%, Acros Organics, США), который заключается в том, что порошки оксида цинка подвергают интенсивной механической обработке в планетарной шаровой мельнице Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 premium line в воздушной атмосфере.

5 Сущность предлагаемого способа заключается в том, что порошки оксида цинка подвергают измельчению в воздушной среде при заданных технологических параметрах: скорости и времени измельчения, соотношения массы шаров и порошка.

В процессе измельчения, обеспечившего получение положительного эффекта, использовались следующие параметры:

- 10
- шары из нержавеющей стали диаметром 5 мм;
 - скорость измельчения в размольных барабанах - 250 оборотов в минуту;
 - соотношение массы порошка и шаров - 10:1;
 - время измельчения - 1 минута.

Технический результат изобретения состоит в том, что за счет механоактивации порошка оксида цинка в течение одной минуты увеличивается его фотокаталитическая активность при окислении бриллиантового зеленого в сравнении с не активированным порошком (не подвергшимся обработке в мельнице). Однако при увеличении времени процесса измельчения порошка до 3-х, 5-ти и 7-ми минут фотокаталитическая активность порошка по сравнению с результатами опыта при использовании необработанного порошка существенно уменьшается. Таким образом, повышение активности порошка при его обработке в течение одной минуты является частным случаем.

Основным недостатком данного способа является явная невоспроизводимость полученного положительного результата при попытке производства фотокатализатора в других условиях и, в частности, в промышленных масштабах - на мельницах с другими размерами шаров и т.д. Опыты проведены на порошке ZnO иностранного производства, что не гарантирует получения положительного результата при обработке на тех же режимах порошка оксида цинка массового отечественного производства. Кроме того, эффективность реализации способа демонстрируется при окислении бриллиантового зеленого, а способность разложения токсичных соединений, встречающиеся в виде примесей в сточных водах, авторами не подтверждается.

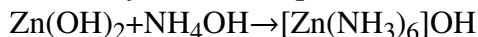
Задачей настоящего изобретения является разработка легко реализуемого способа получения фотокатализатора из порошка оксида цинка массового производства, например, белила цинковые по ГОСТ 10262-73, позволяющего окислять фенолы и другие ароматические соединения. При этом получаемый фотокатализатор должен быть активен под действием не только ультрафиолетового излучения, но и видимого света с длиной волны более 410 нм. Способ может быть применен при получении фотокатализатора в количестве достаточном, как для лабораторных, так и производственных потребностей.

Предлагаемый способ получения фотокатализатора из порошка оксида цинка массового производства реализуют путем выделения из порошка фракции ZnO, активной под действием ультрафиолетового излучения и видимого света с длиной волны более 410 нм света в реакции фотокаталитического разложения фенола и других загрязнителей. Для этого порошок диспергируют в содержащей аммиак-гидрат дистиллированной воде и сливают отстоявшуюся воду. После этого промывают полученный осадок частиц дистиллированной водой в процессе диспергирования и сепарируют суспензию, разделяя ее на две части: с размером частиц 200 нм и менее, и с размером частиц более 200 нм. Полученные суспензии декантируют и высушивают до постоянного веса. Частицы размером менее 200 нм используют в качестве фотокатализатора, а частицы с большим

размером используют по соответствующему назначению.

Механическое диспергирование частиц в содержащей аммиак-гидрат дистиллированной воде обеспечивает растворение находящегося в порошке гидроксида цинка, который может оставаться в оксиде цинка при использовании гидротермальной технологии его производства и в других случаях.

Гидроксид цинка при взаимодействии с аммиаком образует водорастворимую комплексную соль гидроксид гексааммиакат цинка по схеме:



Удаление раствора получающейся соли в процессе отстаивания или центрифугирования и повторная промывка дистиллированной водой порошка оксида цинка в процессе диспергирования позволяет достаточно хорошо очистить его от побочных продуктов.

Получаемые из порошка оксида цинка массового производства, имеющего широкий дисперсный состав по размеру частиц от 0,063 мкм и менее, крупные частицы могут использоваться в качестве белого пигмента красок, наполнителей в резинотехнической промышленности и т.д.

Выделенные частицы размером 200 нм и менее обеспечивают увеличение общей площади контактной поверхности частиц адсорбирующих и окисляющих молекулы загрязнителей в фотокаталитическом процессе. За счет обработки аммиак-гидратом и промывки дистиллированной водой исключаются условия для рекомбинации мелких частиц в крупные агрегаты, чему могут способствовать находящиеся в исходном порошке побочные продукты.

Разделение суспензии ZnO на фракцию с частицами менее 200 нм для фотокатализа и фракцию с более крупными частицами предлагается производить в промышленных масштабах с помощью сепарирующей установки, например, шнековой центрифуги для отделения из суспензии наночастиц, конструкция которой описана в патенте на полезную модель RU №192012.

Способ получения фотокатализатора из порошка оксида цинка массового производства иллюстрируется рисунками:

- Фиг. 1 - Изображения сканирующего электронного микроскопа частиц ZnO в исходном порошке (а) и частиц, полученных по предлагаемому способу (б).

- Фиг. 2 - Результаты испытаний полученного фотокатализатора при очистке воды от фенола в опыте с использованием ртутной лампы дневного освещения.

- Фиг. 3 - Результаты сравнительных испытаний фотокаталитической активности исходного порошка ZnO (без обработки) и полученного фотокатализатора (после обработки) при очистке воды от фенола в опыте с длиной волны света более 410 нм.

Пример реализации способа в лабораторных условиях.

Порошок оксида цинка по ГОСТ 10262-73 в количестве 50 г был засыпан в 1 л водного аммиака (25% масс) ГОСТ 3760-79. Полученная суспензия помещалась в ультразвуковую ванну "Сапфир" УЗВ-2,8 и подвергалась диспергированию в течение 5 минут. После чего суспензия перемешивалась магнитной мешалкой в течение 30 минут. После этого суспензию центрифугировали на установке OHAUS Frontier 5706 при 6000 об/мин до полного осаждения частиц и образования над ними прозрачного раствора, сливали воду с перешедшими в нее растворимыми загрязнителями порошка. Осевшие частицы промывали дистиллированной водой при повторном диспергировании в ультразвуковой ванне "Сапфир УЗВ-2,8" в течение 5 минут.

Частицы ZnO, очищенные от примеси Zn(OH)₂ разделяли на фракции при помощи центрифугирования. Частицы диспергировались в воде до образования

«молокообразной» суспензии, далее полученную суспензию центрифугировали на установке OHAUS Frontier 5706 при 5000 об/мин в течение 5 минут. При этом частицы большего размера оседали на дне сосуда, а мелкие частицы оставались взвешенными. Суспензию этих частиц отделяли декантированием и снова подвергали центрифугированию, но уже при 6000 об/мин до полного осаждения частиц. Отстоявшуюся воду сливали, а осевшие на дно сосуда частицы из полученной суспензии высушивали в шкафу «Экрос» до постоянного веса и использовали в качестве фотокатализатора.

По фотографиям на фиг. 1 можно заметить, что в исходном порошке цинковых белил (а) содержится много мелких частиц гидроксида цинка, количество которых ГОСТ 10262-73 в цинковых белилах не регламентируется, поскольку эти частицы белые и не ухудшают качество белил. Гидроксид в основном содержится в виде адсорбированного слоя на частицах ZnO, уменьшая их активную поверхность, участвующую в процессах фотокатализа. В порошке, полученном по предлагаемому способу (б), гидроксид отсутствует. Естественно, что чем меньше размер частиц ZnO, тем больше их суммарная активная площадь.

Таким образом, при производстве катализатора в промышленных объемах технологии очистки серийно выпускаемого порошка цинковых белил от гидроксида и сепарирования суспензии должны отрабатываться с учетом рассмотренных критериев, определяющих фотокаталитическую активность получаемых частиц ZnO.

Пример использования полученного по предлагаемому способу фотокатализатора.

Опыты проводились при очистке водного раствора фенола в концентрации 1 мг/л и концентрации частиц полученного фотокатализатора 1 г/л, которые засыпались в раствор и диспергировались в ультразвуковой ванне до получения однородной суспензии. Суспензия частиц заливалась в стакан с помещенным в нем магнитным якорем, стакан устанавливали на магнитную мешалку.

Испытания проводились при двух вариантах освещения. В первом варианте очищаемый раствор освещался ртутной лампой дневного освещения Osram L 18WI765 18W, размещенной над стаканом на расстоянии 5 см, а во втором варианте также установленный стакан покрывался желтым светофильтром, задерживающим электромагнитное излучение с длиной волны короче 410 нм. Периодически из стаканов забирались пробы для анализа концентрации фенола, измерение концентрации фенола производилось с помощью флуориметра Шимадзу RF-6000.

Для сравнительной оценки фотокаталитической активности полученного фотокатализатора были проведены такие же опыты, в которых в качестве фотокатализатора использовался исходный порошок оксида цинка массового производства по ГОСТ 10262-73.

На представленных графиках фиг. 2 и фиг. 3 содержание фенола выражается в процентах от начальной его концентрации в воде (1 мг/л), принятой за 100%.

При освещении очищаемой жидкости с находящимся в ней фотокатализатором ртутной лампой дневного освещения в течение 2-х часов происходит практически полное удаление фенола из воды, что указывает на высокую активность полученного по предлагаемому способу фотокатализатора.

Полученный по предлагаемому способу фотокатализатор также проявляет фотокаталитическую активность и под действием видимого света с длиной волны более 410 нм при полном отсутствии ультрафиолетовой части спектра. В этом случае время обработки очищаемой воды возрастает до 70 часов.

Исходный порошок серийно выпускаемых цинковых белил при таком же режиме

освещения не обладает устойчивой фотокаталитической активностью. Наблюдаемые скачки концентрации фенола в воде предположительно можно объяснить протекающими последовательно процессами адсорбции и десорбции фенола на частицах суспензии при активном ее перемешивании.

5 Таким образом, фотокатализаторы, полученные с помощью предлагаемого способа, позволяют очищать воду от токсичных органических загрязнителей под действием не только ультрафиолетового излучения, но и под действием видимого света с длиной волны более 410 нм. Способ решает поставленные задачи, позволяя получать фотокатализатор из порошка оксида цинка массового производства, не требуя
10 дополнительных сложных и дорогих технологических процессов. Способ может быть применен при получении фотокатализатора в количестве достаточном не только для лабораторных, но и производственных потребностей.

(57) Формула изобретения

15 Способ получения фотокатализатора из порошка оксида цинка массового производства, заключающийся в том, что частицы ZnO, например, цинковых белил, подвергают дополнительной обработке, обеспечивающей повышение их фотокаталитической активности, отличающийся тем, что в процессе дополнительной
20 обработки порошок диспергируют в содержащей аммиак-гидрат дистиллированной воде до растворения находящегося в порошке гидроксида цинка и образования водорастворимой комплексной соли гидроксид гексааммиакат цинка, отстаивают или центрифугируют полученную суспензию для отделения жидкости от частиц, промывают
25 полученный осадок частиц дистиллированной водой в процессе диспергирования, и разделяют полученную суспензию отстаиванием, центрифугированием на две фракции с размером частиц 200 нм и менее, и с размером частиц более 200 нм, после чего
полученные суспензии декантируют и высушивают до постоянного веса осадка, при этом частицы размером менее 200 нм используют в качестве фотокатализатора.

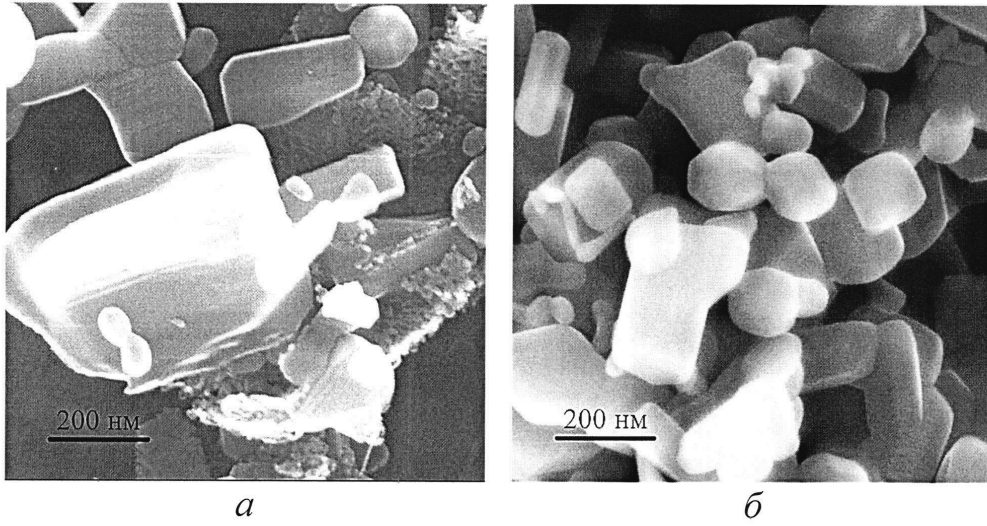
30

35

40

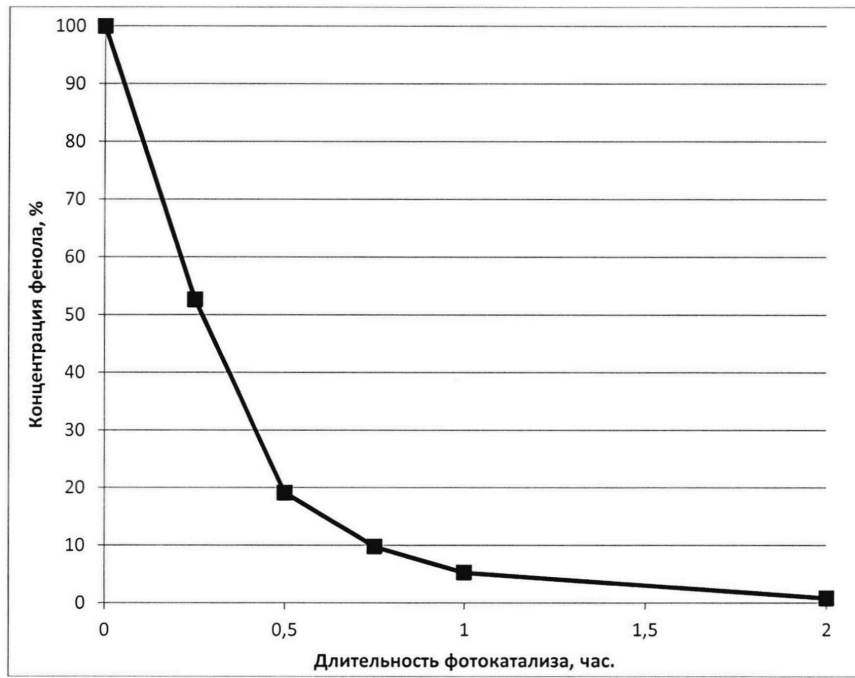
45

1

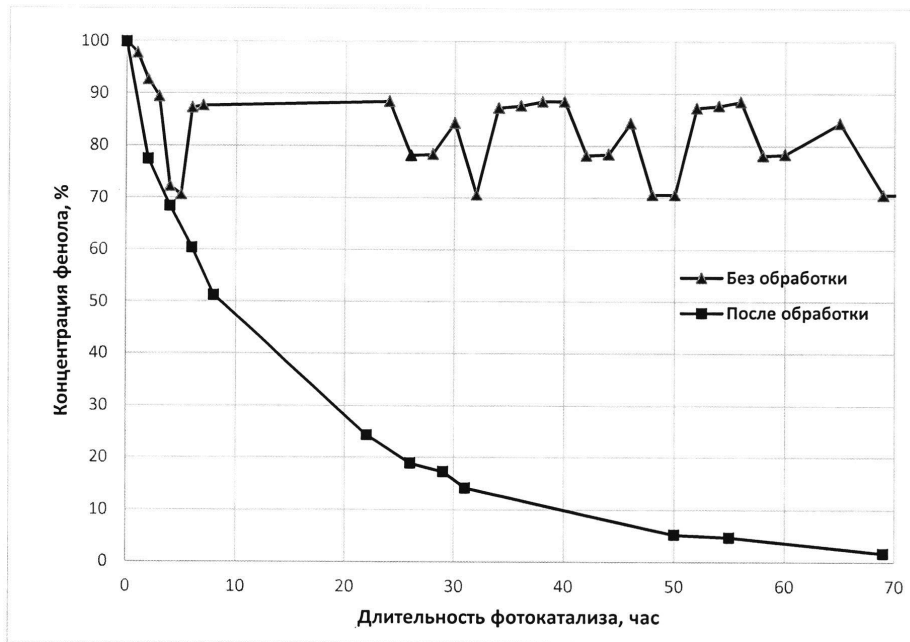


Фиг. 1

2



Фиг. 2



Фиг. 3