

В.В. Сидорчук¹, С.В. Халамейда¹, Л.О. Давиденко², О.І. Закутевський¹

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ФОТОКАЛІТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИЦІЇ ZnO-SnO₂ ЕКВІМОЛЯРНОГО СКЛАДУ, МОДИФІКОВАНОЇ ШЛЯХОМ ГІДРОТЕРМАЛЬНОЇ ТА ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, E-mail:svkhal@ukr.net

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Досліджено взаємодію в суміші кристалічних оксидів цинку й олова та їх співосадженої рентгеноаморфної композиції при гідротермальній та термічній обробці. Рентгенофазовий аналіз показав, що в другому випадку утворюється суміш мета- та ортостаннатів цинку, які мають високу питому поверхню й мікрomezопорувату структуру. Дослідження фотокаталітичної деградації родаміну Б у видимій області свідчать, що суміш оксидів має вищу активність, ніж активність станнатів цинку, хоч останні й мають більшу питому поверхню.

Ключові слова: мета- та ортостаннати цинку, кристалічна та мікрomezопорувата структура, родамін Б, фотокаталітична активність

ВСТУП

Загальновідомо, що оксид цинку та діоксид олова є багатофункціональними матеріалами, оскільки з успіхом можуть використовуватись при виготовленні сенсорів, а також як каталізатори та їх носії, сорбенти, фотокаталізатори. Композиції цих оксидів та сполуки, утворені в системі ZnO-SnO₂, теж належать до перспективних напівпровідників для застосування в фотокаталізі, газових сенсорах, сенсорибізованих барвниками сонячних батареях (DSSCs) [1–6]. В цій системі існує дві сполуки: метастаннат ZnSnO₃ (МС) зі структурою перовскіту й ортостаннат Zn₂SnO₄ (ОС), який має шпінельну структуру [3, 4, 6, 7]. При термообробці кристалічного метастаннату він є стабільним при 300–500 °С, а ортостаннат – вище 600 °С [7]. В той же час, твердофазний синтез станнатів з оксидів можливий лише при 800–1000 °С [1,3]. В гідротермальних умовах метастаннат може формуватись до 200 °С, а ортостаннат – при більш високій температурі [8]. Обробка композиції оксидів у водному середовищі, особливо в гідротермальних умовах, може супроводжуватись утворенням гідроксостаннату цинку ZnSn(OH)₆ як інтермедіату [2, 6, 8, 9]. Хоча гідротермальний синтез станнатів цинку достатньо добре

вивчений (зокрема, узагальненню цих робіт присвячений огляд [8]), деякі його аспекти потребують додаткових досліджень. Серед них – вплив вихідних реагентів на властивості станнатів, а саме: способів отримання реакційної суміші та кристалічної структури і дисперсності її компонентів. Малодослідженими залишаються також питома поверхня та порувата структура продуктів гідротермального синтезу в системі ZnO-SnO₂, хоча в усіх згаданих вище випадках ефективність їх практичного застосування, великою мірою, визначається саме цими характеристиками. Слід також додати, що в літературі увага зосереджується, перш за все, на синтезі ортостаннату цинку як стабільної фази, а кількість робіт, присвячених одержанню метастаннату та вивченню його фізико-хімічних властивостей, досить обмежена.

Тому головною метою цієї роботи є порівняння впливу гідротермальної обробки на взаємодію оксидів цинку й олова в їх механічній суміші та співосадженої композиції, а також дослідження поруватості та кристалічної структури отриманих продуктів. Важливою задачею роботи була також оцінка фотокаталітичної активності модифікованих зразків в реакції деградації родаміну Б під дією видимого світла.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Реагенти. Композиція з мольним співвідношенням ZnO:SnO₂=1:1 готувалась двома способами: 1) механічним змішуванням грубодисперсних кристалічних порошоків оксидів цинку та олова (з питомою поверхнею 4.1 та 6.7 м²/г, відповідно), які складаються з практично неперуватих частинок; 2) співсадженням гідратованих оксидів цинку й олова з водних розчинів ацетату цинку та хлориду олова при рН 9; отриманий гелеподібний осад після старіння в матковому розчині відмивався дистильованою водою до відсутності домішкових аніонів в промивній воді та висушувався при кімнатній температурі. В подальшому він використовувався у вигляді вологого гелю та повітряно-сухого ксерогелю. Вихідний та гідротермально-оброблені гелі формувались шляхом екструзії з отриманням гранул циліндричної форми. Вихідний ксерогель є рентгеноаморфною високодисперсною (питома поверхня – 223 м²/г) поруватою речовиною.

Гідротермальна обробка (ГТО).

Гідротермальна обробка виконувалась в лабораторних автоклавах з нержавіючої сталі місткістю 50 мл. ГТО механічної суміші оксидів проводилась у вигляді водної дисперсії, тобто в рідкій фазі, а співсаджених композицій – у вигляді вологого гелю та сухого ксерогелю. В останньому випадку обробка здійснювалась в паровій фазі, коли наважка ксерогелю вводилась в кварцову пробірку, а на дно автоклава додавалась відповідна кількість води. Температура обробки – 175–300 °С, тривалість – 5 год.

Для порівняння вихідні композиції піддавались також термічній обробці (ТО) при 700 °С та сухій механохімічній обробці при 850 об/хв з використанням кульового планетарного млина Pulverisette 6 (Fritsch).

Фізико-хімічні вимірювання. Рентгенофазовий аналіз РФА здійснений на приладі ДРОН-4 (CuK_α-випромінювання). За результатами РФА з використанням формули Шеррера розраховували розмір кристалітів. Термогравіметричний аналіз (ДТА-ТГ) проведено на апараті Derivatograph-C (Paulik, Paulik & Erdey, МОМ Угорщина) в інтервалі температур 20–800 °С при швидкості

нагрівання 10 град/хв на повітрі та чутливості 100 мг (наважка складала 200 мг). ІЧ-спектри отримано в режимі відбиття з використанням приладу Spectrum-One фірми Perkin-Elmer (суміш наважки зразка з KBr в масовому співвідношенні 1:20). Адсорбція-десорбція азоту виконувалась з використанням аналізатора Quantachrome Instruments. На основі отриманих ізотерм з застосуванням загальноприйнятих методик здійснювались розрахунки параметрів поруватої структури: питомої поверхні S – методом BET, сорбційного об'єму пор V_s при відносному тиску адсорбата, близькому до 1.0, об'єму мезопор V_{me} – методом ВЈН, об'єму мікропор V_{mi} – t-методом, діаметру мезопор d_{me} – з кривих розподілу об'єму пор за розмірами (РОПР), побудованих на основі десорбційної гілки ізотерми. Крім того, загальний об'єм пор V_{Σ} вимірювався шляхом просочення рідким етиловим спиртом висушених при 150 °С гранул зразків. Об'єм макропор V_{ma} вираховувався як різниця між значеннями V_{Σ} та V_s . Електронні спектри порошоків в УФ- та видимій області записані на спектрометрі Lambda 35 UV-Vis spectrometer (Perkin-Elmer Instruments, приставка Labsphere RSA-PE-20).

Фотокалітичні дослідження. Як тестову реакцію для визначення фотокалітичної активності зразків використано процес розкладання барвника родаміну Б (C₂₈H₃₁N₂O₃Cl) в водних розчинах. Опромінення видимим світлом здійснено в скляному реакторі з використанням високоінтенсивної розрядної лампи GE Lucalox (Угорщина) потужністю 70 Вт з максимумами випромінювання при 568, 590 та 600 нм. Концентрація розчину родаміну Б – 1.6·10⁻⁵ моль/л, вміст каталізатора – 1 г/л. Перед опроміненням дисперсія перемішувалась протягом 60 хв для встановлення адсорбційної рівноваги. Через певні проміжки часу (10–30 хв) відбирались аліквоти дисперсії об'ємом 5 мл, каталізатор відділявся за допомогою центрифугування, в разі необхідності – через фільтри Millex фірми Millipore, а розчин аналізувався на спектрофотометрі Lambda 35 (Perkin-Elmer Instruments) при довжині хвилі $\lambda_{max} = 553$ нм. Для всіх випробуваних зразків побудовано залежності в координатах кінетичного рівняння першого порядку: $\ln D/D_0 - \tau$, де D_0 та D – оптична густина розчину після

темної адсорбції барвника та після опромінення протягом часу τ (с), відповідно. Більшість отриманих результатів задовільно описуються прямою. З одержаних залежностей було розраховано константи швидкості деградації K_d .

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Кристалічна структура. Відомо, що взаємодія твердих речовин залежить від їх кристалічної структури та дисперсності. Зрозуміло, що контакти між частинками оксидів в досліджених композиціях відрізняються: для співосаджених зразків вони більш тісні за рахунок їх аморфної будови та значно вищої питомої поверхні. Тому реакційна здатність оксидів в співосаджених композиціях також вища. Це підтверджується порівнянням результатів термічної обробки обох композицій: якщо нагрівання до 700 °С механічної суміші кристалічних оксидів не приводить до їх хімічної взаємодії, то зі співосаджених рентгеноаморфних оксидів в таких же умовах утворюються нові фази. Так, за даними РФА, у першому випадку дифрактограма являє собою суперпозицію рефлексів, які відносяться до вихідних оксидів цинку та олова (ці рентгенограми не наводяться, оскільки вони є ідентичними та малоінформативними). В той же час, в другому випадку рентгенограма містить рефлекси, які належать діоксиду та ортостаннату олова (рис. 1, крива *д*), що повністю узгоджується з літературними даними, проаналізованими вище. Іншим підтвердженням низької реакційної здатності кристалічних оксидів у механічній суміші є результати її ГТО у вигляді водної дисперсії при 250 та 300 °С. В обох випадках, як і вихідна суміш, дифрактограми містять тільки рефлекси оксидів. Таким чином, навіть у жорстких гідротермальних умовах хімічна взаємодія ZnO та SnO₂ при їх механічному змішуванні не відбувається. Слід додати, що розмір кристалітів оксидів, розрахований за даними РФА з використанням формули Шеррера, дещо збільшується у порівнянні з вихідними зразками оксидів.

Навпаки, ГТО співосаджених оксидів спричинює їх хімічну взаємодію та формування дрібнокристалічних фаз станнатів (рис. 1). Цікаво, що температурні

області утворення мета- та ортостаннату дещо відрізняються при ГТО вологого гелю та сухого ксерогелю. В першому випадку МС утворюється вже при 175 °С (крива *а*): три широкі рефлекси з максимумами при $2\Theta=26.9, 34.0$ та 51.9° складаються, перш за все, з рефлексів ZnSnO₃ (від площин 104, 110, 116 [7, 8]) та SnO₂, що не прореагував (від площин 111, 011 та 121). Підвищення температури ГТО гелю до 250 °С сприяє удосконаленню кристалічної структури, про що свідчить збільшення інтенсивності рефлексів та їх звуження (крива *б*). Найінтенсивнішим стає пік при $2\Theta=34.4^\circ$, який відноситься до ОС (від площини 311). Асиметрія цього піку при нижчих 2Θ спричинена накладанням піку SnO₂ від площини 011. Як видно, на дифрактограмі *б* з'являються чіткі рефлекси при $2\Theta=17.82, 29.29, 35.99, 41.76$ та 55.17° , які також належать до Zn₂SnO₄ (площини 111, 220, 222, 400 та 511, відповідно) [8]. Широки рефлекси з максимумами при $2\Theta=26.8$ та 51.8° вказують на наявність фаз SnO₂ й ZnSnO₃.

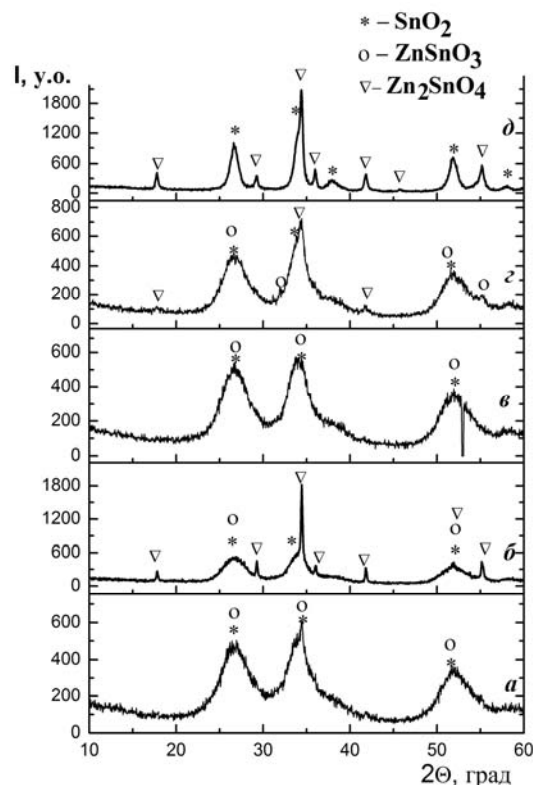


Рис. 1. Дифрактограми співосаджених композицій ZnO-SnO₂ після ГТО гелю при 175 °С (*а*) та 250 °С (*б*), ксерогелю при 250 °С (*в*) і 300 °С (*г*) та термообробки при 700 °С (*д*)

Таким чином, внаслідок ГТО гелю при 250 °С МС у великій мірі перетворюється в ОС. Це узгоджується з описаними в літературі закономірностями гідротермального фазоутворення в цій системі [3, 8]. З іншого боку, дифрактограми зразків, отриманих шляхом ГТО сухого ксерогелю при 250–300 °С (криві *в* та *з*), дуже подібні до дифрактограми зразка, обробленого у вигляді гелю при 175 °С (крива *а*). Це свідчить про те, що трансформація метастаннату в ортостаннат в цьому випадку відбувається при вищій температурі. Така відмінність може пояснюватись легшим перебігом фазових перетворень при ГТО вологих гелів, ніж у випадку висушених ксерогелів, на що вказувалось в [10] на прикладі багатьох оксидів, гідроксидів та їх композицій. Слід додати, що розмір кристалітів, розрахований за формулою Шеррера, для зразків, отриманих шляхом ГТО гелю при 175 °С та ксерогелю при 250–300 °С, складає 2–3 нм. Тільки для зразка, в якому переважає Zn₂SnO₄, тобто одержаним з гелю при 250 °С, цей параметр є більшим на порядок – 30 нм.

Порувата структура. Аналіз ізотерм адсорбції-десорбції азоту дозволяє зробити висновки про характер змін в поруватій структурі композицій на основі суміші та співосадження оксидів, а також розрахувати її параметри: питому поверхню, об'єм різних видів пор та розподіл об'єму пор за

розмірами. Ізотерми, отримані для вихідних оксидів цинку й олова, а також для їх механічної суміші після ГТО при 250–300 °С й ТО при 700 °С, є типовими для порошків з непоруватими частинками: вид II за класифікацією IUPAC. (Ці ізотерми не наведено, оскільки вони практично накладаються одна на одну і тому малоінформативні). Різкий підйом в області відносного тиску адсорбату (азоту) $p/p_0 = 0.95$ з асимптотичним наближенням до $p/p_0 = 1.0$ обумовлений конденсацією адсорбату в місцях точкових (за класифікацією П. Ребіндера) контактів частинок порошку, та відсутність гістерезису свідчать про вільно-дисперсний стан цієї системи. Тому значення адсорбції в інтервалі $p/p_0 = 0.96–1.0$ відповідають конденсації азоту в порожнинах між вільно упакованими частинками порошку, тобто характеризують порозність шару порошку, а не поруватість його частинок. В табл. 1 ці значення подано в дужках у стовпчику 5. Власне об'єм пор, а саме об'єм мезопор складає приблизно 0.02–0.025 см³/г для оброблених зразків, тобто дещо збільшується, оскільки адитивна величина об'єму пор для вихідної механічної суміші складає 0.010 см³/г. Аналогічно зростає також питома поверхня: внаслідок ГТО при 250 °С – до 8.0 та ТО при 700 °С – до 8.8 м²/г (адитивна величина поверхні для вихідної механічної суміші – 5.8 м²/г).

Таблиця 1. Параметри поруватої структури зразків, одержаних на основі механічної суміші оксидів цинку та олова

Зразки	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{с}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мез}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ма}}, \text{ см}^3/\text{г}$
вихідний	5.8	0.01	0.01	–
ГТО 250 °С	8.0	0.11	0.020	0.09
ГТО 300 °С	6.4	0.11	0.025	0.085
ТО 700 °С	8.8	0.07	0.020	0.05

Таким чином, в гідротермальних умовах навіть при 300 °С (коли можливе масоперенесення шляхом пере конденсації [11]) та під час термообробки до 700 °С (коли інтенсифікуються процеси рекристалізації та спікання) не відбувається консолідація частинок порошку [12], тобто їх зрощування з формуванням стійкого каркасу поруватої тіла. Хоча для гідротермально-оброблених зразків відбувається певне злипання частинок порошку – утворення агломератів, пов'язане,

очевидно, з гідратацією поверхні в таких умовах. За рахунок цього, очевидно, і зростає об'єм мезопор, на що вказувалось вище.

Вихідна співосаджена композиція має мікрomezопорувату структуру з переважанням мікропор (тобто є зв'язно-дисперсною системою), про що свідчить ізотерма адсорбції-десорбції за формою ближча до типу I, хоча й містить слабо виражений гістерезис як в типу IV в області $p/p_0 = 0.40–0.65$ (рис. 2, крива *а*), та результати

розрахунків (табл. 2). Як видно, на відміну від механічної суміші грубодисперсних порошоків, для співсадженої композиції відбуваються значні трансформації поруватої структури внаслідок всіх видів модифікування. Так, ГТО гелів та ксерогелів, а також високотемпературна ТО призводять до появи на ізотермах типу IV чіткої петлі гістерезису виду H2, тобто до розвитку мезопоруватості. Спостерігається також зсув петлі гістерезису в область більших значень p/p_0 : максимальний для відпаленого зразка, а саме – до $p/p_0 = 0.65-0.90$ (рис. 2, крива z). Останнє свідчить про збільшення розміру мезопор від 3.2 до 6.6 нм (табл. 2, стовпчик 8 та криві РОПР на рис. 4). Видно також, що ГТО сприяє формуванню однорідної мезопоруватої структури у порівнянні з вихідним зразком. Цікаво, що дуже подібні ізотерми та криві РОПР для ОС наведені в роботі [9]. В гідротермальних умовах це відбувається за рахунок перетворення частини мікропор в мезопори, що є загальною закономірністю цього виду обробки, як і

відповідне зниження питомої поверхні [11]. Але значення питомої поверхні для зразків, які містять МС, ОС або їх суміш, досягає 166–227 м²/г, що набагато перевищує величини питомої поверхні зразків, отриманих методом «електроспіннінгу» авторами [9]: приблизно 78 м²/г. Деяке зростання загального об'єму пор V_{Σ} спричинене, очевидно, утворенням більш щільних кристалічних фаз (про що свідчать результати РФА, описані вище) і відповідним генеруванням додаткової поруватості. За рахунок цього, очевидно, утворюються і макропори розміром понад 300 нм (стовпчик 7), які заповнюються тільки при просоченні гранул рідким етанолом. В той же час, термообробка спричинює спікання мікропор та найдрібніших мезопор [13], наслідком чого є різке падіння питомої поверхні (до 29 м²/г) та об'єму пор (до 0.07 см³/г) та розширення мезопор (до 6.6 нм). Слід додати, що після ГТО та ТО зберігаються гранули вихідного зразка.

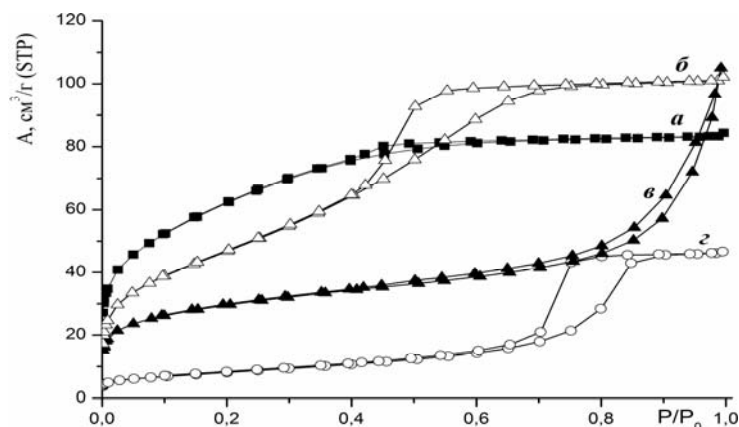


Рис. 2. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту для співсаджених композицій: вихідна (а), після ГТО ксерогелю при 300 °С (б), МХО на повітрі при 850 об/хв (в), ТО при 700 °С (г)

Таблиця 2. Параметри поруватої структури зразків, одержаних на основі співсаджених оксидів цинку та олова

Зразки	S_p , м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	V_{s^0} , см ³ /г	V_{mes} , см ³ /г	V_{mib} , см ³ /г	V_{ma^0} , см ³ /г	d_p , нм
вихідний	223	0.13	0.13	0.035	0.09	–	3.2
ГТО гель 175 °С	227	0.17	0.16	0.07	0.07	0.01	3.3
ГТО гель 250 °С	166	0.17	0.12	0.07	0.05	0.05	3.5
ГТО ксерогель 250 °С	212	0.20	0.17	0.10	0.06	0.03	3.5
ГТО ксерогель 300 °С	171	0.27	0.16	0.11	0.05	0.07	3.6
ТО ксерогель 700 °С	29	0.07	0.07	0.07	–	–	6.6
МХО 850 об/хв	104	0.16	0.165	0.125	0.035	–	18.0

З іншого боку, після сухої механохімічної обробки гранули перетворюються в порошок. При цьому відбувається суттєва трансформація поруватої структури, що видно зі зміни форми ізотерми адсорбції-десорбції (рис. 2, крива *в*): змішаний I–IV тип (вихідна композиція) перетворюється на тип II з петлею гістерезису, близькою за формою до виду H1 і розташованою в інтервалі $p/p_0 = 0.5–1.0$, тобто такою, що охоплює область мезопор та макропор. Величина сорбційного об'єму пор, розрахована при $p/p_0 = 1.0$ дещо збільшується у порівнянні з вихідним зразком, за рахунок формування додаткової мезопоруватості. Одночасно приблизно в 2 рази зменшується питома поверхня та спостерігається різке зміщення максимуму на кривих РОПР в область більших діаметрів пор: до 18 нм. Очевидно, це – наслідок двох різноспрямованих процесів: руйнування каркасу поруватого тіла, що спричинює зниження питомої поверхні й об'єму мікропор (або їх блокування), та упаковка утворених фрагментів каркасу в більші агломерати та формування вторинної поруватості з більшим розміром пор, як це було раніше описано для кремнеземів в роботах [14, 15].

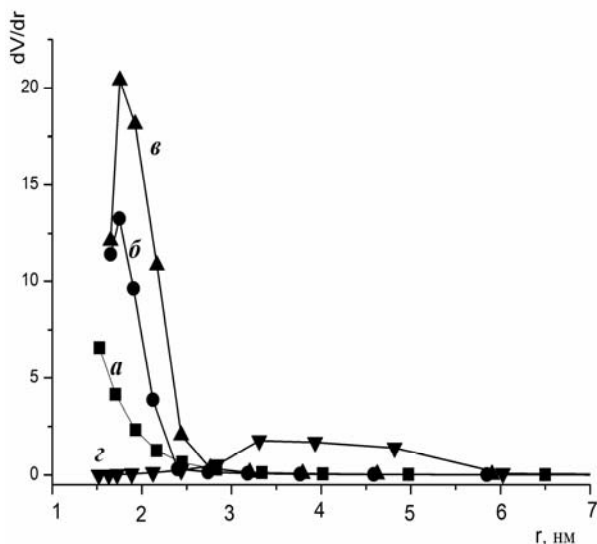


Рис. 3. Криві розподілу об'єму пор за розмірами для співсаджених композицій: вихідний – (а), після ГТО гелю при 250 °С (б), ксерогелю при 300 °С (в), та термічної обробки при 700 °С (г)

Електронні спектри. Для більш активних фотокаталізаторів на основі суміші оксидів було отримано електронні спектри, які подані на рис. 4.

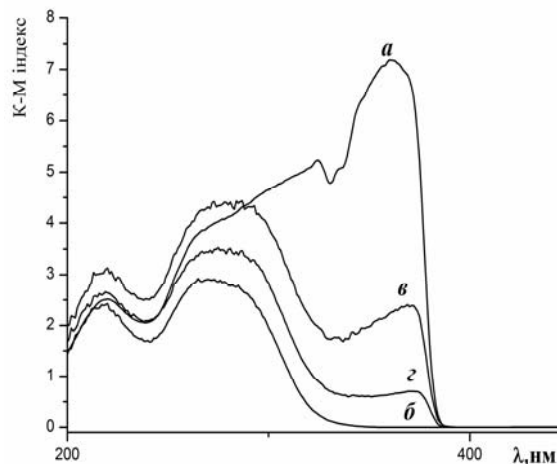


Рис. 4. Електронні спектри для вихідних оксидів цинку (а) та олова (б), та їх суміші, підданій ГТО при 250 °С (в) та термічній обробці при 700 °С (г)

Видно, що спектри композиції є суперпозицією спектрів індивідуальних оксидів: вони складаються з основних смуг при 370–380 нм (оксид цинку) та 275–280 нм (діоксид олова), які практично не змінюють свого положення в композиціях у порівнянні з оксидами. Аналогічно, спектри містять краї поглинання обох оксидів. Але в композиціях спостерігається батохромний зсув краю поглинання для SnO₂ після обробок: від 323 до 332 нм (ТО 700 °С) та 345 нм (ГТО 250 °С). В той же час, положення краю поглинання для ZnO не змінюється. Таким чином, ширина забороненої зони E_g для оксиду цинку також не змінюється, а для діоксиду олова звужується з 3.84 (вихідна суміш) до 3.73 й 3.59 eV для суміші, підданої ТО та ГТО, відповідно.

Фотокаталітична активність. На рис. 5 та 6 подано електронні спектри розчинів родаміну Б після фотокаталітичних випробувань в присутності суміші оксидів та співсадженої композиції, підданих ГТО, а на рис. 7 – приклади побудованих на їх основі кінетичних кривих деградації родаміну Б. Константи швидкості деградації K_d , розраховані з кінетичних кривих, зібрані в табл. 3.

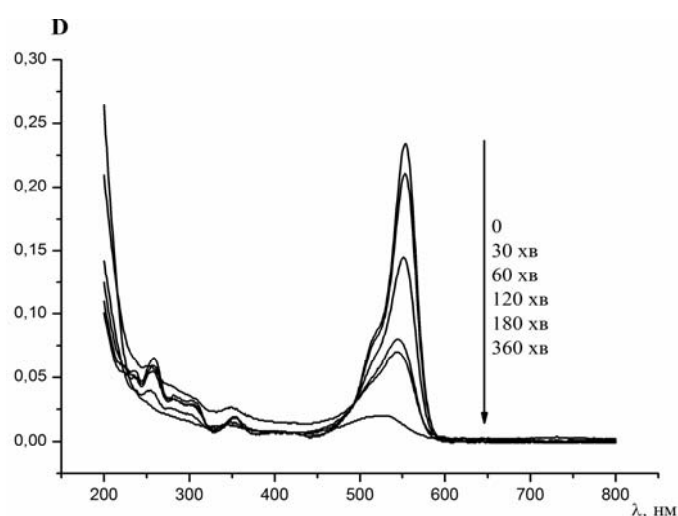


Рис. 5. Електронні спектри поглинання розчину родаміну Б після його фотокаталітичної деградації протягом 0–360 хв в присутності суміші оксидів, підданій ГТО при 250 °С

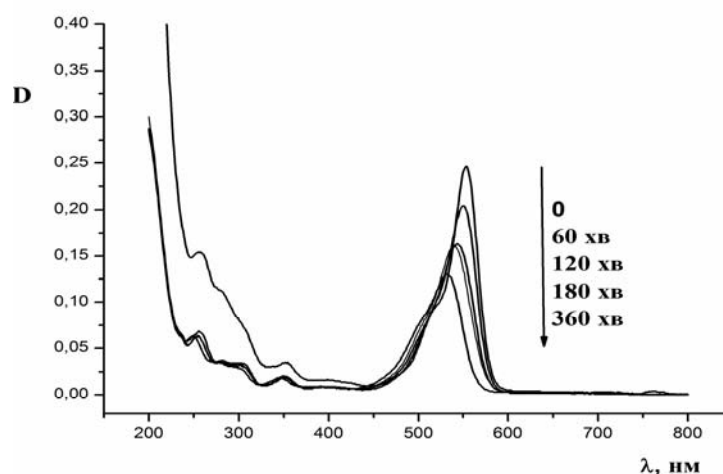


Рис. 6. Електронні спектри поглинання розчину родаміну Б після його фотокаталітичної деградації протягом 0–360 хв в присутності співосаджених оксидів, підданих ГТО ксерогелю при 300 °С

Важливий результат фотокаталітичних випробувань обох композицій – це підтвердження їх активності при деградації родаміну Б в водних розчинах під дією видимого світла: константа швидкості деградації складає $2.2\text{--}11.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (табл. 3). Інший цікавий експериментально встановлений факт – вища активність композицій на основі механічної суміші оксидів, особливо гідротермально-оброблених, хоча їх питома поверхня набагато менша, ніж для співосаджених композицій. Останнє може пояснюватись декількома факторами. Наприклад, тим, що

визначальним фактором є не загальна питома поверхня, а поверхня, яка є доступною для молекул барвника та для опромінення. Перш за все, це стосується мікропоруватих фотокаталізаторів. Адже переважна частина поверхні відноситься до мікропор. Підтвердженням цього можуть служити результати темної адсорбції барвника на поверхні фотокаталізатора перед опроміненням. Так, оптична густина розчину родаміну Б, а саме – смуги при 553 нм, внаслідок його адсорбції зменшується приблизно в однаковій мірі для всіх зразків як на основі механічної суміші, так і

співосаджених: з 0.28 до 0.25–0.26 (рис. 5, 6), хоча питома поверхня та поруватість співосаджених зразків значно вищі (табл. 1, 2). Інша причина, очевидно вирішальна, – менша активність станнатів

цинку у порівнянні з оксидами олова та особливо цинку. Цікаво також, що зі співосаджених композицій максимальну активність продемонстрував рентгено-аморфний вихідний зразок.

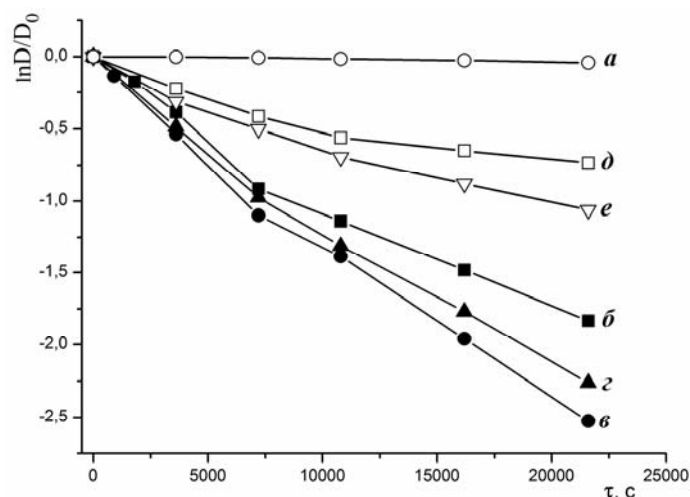


Рис. 7. Кінетичні криві деградації родаміну Б без каталізатора (а), в присутності вихідної суміші оксидів (б), після її ГТО при 250 °С (в) й 300 °С (г) та термічної обробки ксерогелю співосадженої композиції при 700 °С (д), після її ГТО при 300 °С (е)

З іншого боку, значне підвищення □фотокаталітичної□ активності композицій на основі суміші порошків, підданих ГТО (на 20–30 %), може бути наслідком також двох причин:

1) збільшення ступеня гідроксилювання поверхні в цих умовах, що підтверджується ІЧ-спектрами, поданими на рис. 8: інтенсивність широкої смуги поглинання в області 3200–3600 см⁻¹, що відповідає валентним коливанням ОН-груп, суттєво зростає для гідротермально-оброблених композицій. Результати термогравіметричного аналізу також свідчать про додаткове гідроксилювання поверхні в гідротермальних умовах: втрата маси в інтервалі температур 200–700 °С зростає з 0.2 мас. % (вихідна суміш) до 1 мас. % (зразок, підданий ГТО при 250 °С);

2) звуження забороненої зони внаслідок ГТО, на що вказано вище при аналізі електронних спектрів фотокаталізаторів (рис. 4).

Відомо, що поверхневі гідроксильні групи відіграють важливу роль в формуванні активних радикалів під час фотокалітичних перетворень органічних сполук [2, 16, 17].

Навпаки, ТО при 700 °С, яка супроводжується дегідроксилюванням, має наслідком більш ніж подвійне зниження активності, хоча для термообробленого зразка і спостерігається деяке звуження забороненої зони.

Ще одна особливість пов'язана з тим, що практично в усіх випадках деградація родаміну Б супроводжується тільки частковим його проміжним деетилюванням, а не повним, як це спостерігається для деяких інших фотокаталізаторів [16, 18]. Критерієм цього механізму розкладання є зміщення основної смуги поглинання в електронному спектрі від 553 нм в короткохвильову область (аж до 490 нм), тобто гіпсохромний ефект [16]. Зі спектрів, поданих на рис. 6 і 7, та з табл. 3 видно, що при фотокалітичних дослідках з використанням зразків на основі ZnO-SnO₂ як каталізаторів цей ефект не такий значний: для суміші оксидів зсув проявляється тільки після випробувань протягом 360 хв, а для співосаджених композицій спостерігається монотонне зміщення з часом деградації. Зате суттєво зменшується інтенсивність основної смуги при 552–526 нм, а також смуги в області

240–250 нм, яка характеризує ароматичну структуру барвника [19], тобто спостерігається розщеплення хромофорних кілець, а не деетилування [18]. Слід відзначити, що за літературними даними, індивідуальні ZnO та SnO₂ і їх композиції як

фотокаталізатори під дією УФ- та видимого опромінення, як правило, руйнують цей барвник без чіткої стадії деетилування [20–24]. Хоча є приклади і протилежного характеру [25, 26].

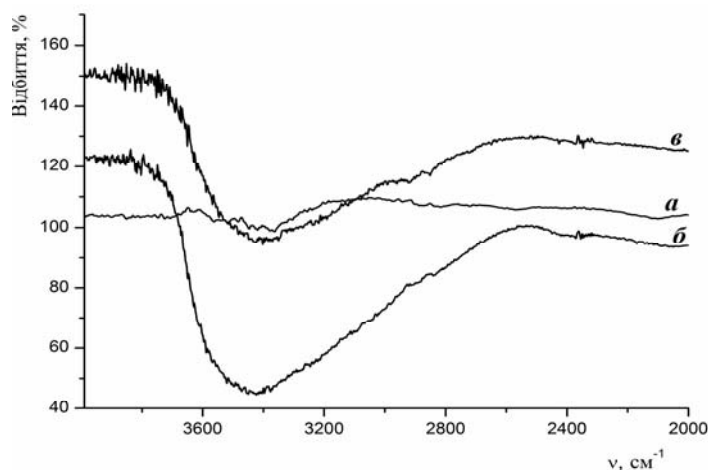


Рис. 8. ІЧ спектри для вихідної суміші оксидів (а), після її ГТО при 250 °С (б) та 300 °С (в)

Слід додати, що рентгеноаморфний зразок, отриманий шляхом сухої МХО співосадженої композиції, продемонстрував найнижчу фотокаталітичну активність. Це єдиний з випробуваних каталізаторів, для якого зміщення основної смуги в спектрі розчину родаміну Б не відбувається навіть після деградації протягом 360 хв.

Результати вимірювання сумарного вмісту органічного вуглецю (total organic carbon, ТОС [27]) в розчинах після деградації теж свідчать, що відбувається не тільки знебарвлення розчину, але і часткова мінералізація родаміну Б. Так, для

найактивнішого фотокаталізатора (суміші оксидів, підданій ГТО при 250 °С) концентрація органічного вуглецю в розчині в результаті фотокаталітичної деградації барвника зменшується з 5.4 (вихідний розчин) до 2.3 мг/л (розчин після деградації протягом 360 хв). Таким чином, ступінь мінералізації складає більше 57 %. Для порівняння можна навести результати роботи [28], в якій ступінь мінералізації цього ж барвника з використанням композиції SiO₂-TiO₂ за 180 хв, але при більшій інтенсивності опромінення досягала близько 65 %.

Таблиця 3. Деякі результати фотокаталітичної деградації родаміну Б зі зразками системи ZnO-SnO₂

Зразки	Максимум на спектрі розчину після фотодеградації протягом 360 хв., нм	$K_d \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$
вихідна суміш оксидів	530	8.5
+ ТО 700 °С	539	4.8
+ ГТО 250 °С	526	11.2
+ ГТО 300 °С	537	10.3
вихідна співосаджена композиція	548	4.6
+ ТО 700 °С	539	3.3
+ ГТО гелю 250 °С	544	3.3
+ ГТО ксерогелю 300 °С	532	2.8
+ МХО на повітрі 850 об/хв	552	2.2

ВИСНОВКИ

Співосаджені оксиди цинку й олова взаємодіють при гідротермальній (175–300 °С) та термічній (700 °С) обробках з утворенням суміші мета- та ортостаннату цинку. В гідротермальних умовах при підвищенні температури спочатку формується метастаннат, який перетворюється в ортостаннат. При цьому під час ГТО вологих гелів взаємодія відбувається швидше й повніше, ніж при обробці сухих ксерогелів. В той же час, ГТО та ТО механічної суміші порошоків низькодисперсних кристалічних оксидів не призводить до хімічної взаємодії та утворення нових фаз. Зі співосаджених оксидів формуються зразки з високою поверхнею та мікрomezопоруватою структурою, причому питому поверхню та об'єм різних видів пор можна регулювати, змінюючи умови ГТО. Отримані станнати цинку не проявили високої фотокалітичної

активності, в т.ч., очевидно, внаслідок дифузійних обмежень – недоступності внутрішньої поверхні для молекул барвника. Але за рахунок високої питомої поверхні вони можуть бути перспективними як матеріали для газових сенсорів. Механічна суміш оксидів має значно вищу фотокалітичну активність під дією видимого світла в процесах деградації родаміну Б у водному середовищі, ніж станнати, одержані зі співосаджених композицій. ГТО суміші оксидів спричинює підвищення активності, очевидно, внаслідок додаткового гідроксилювання поверхні в гідротермальних умовах та за рахунок звуження забороненої зони одного з компонентів – діоксиду олова. Важливо, що відбувається не тільки знебарвлення розчину барвника, але й досягається високий ступінь його мінералізації.

Физико-химические и фотокалитические исследования композиции ZnO-SnO₂ эквимолярного состава, модифицированной путем гидротермальной и термической обработки

В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда, Л.А. Давиденко, О.И. Закутевский

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина, svkhal@ukr.net*

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Исследовано взаимодействие в смеси кристаллических оксидов цинка и олова, а также их соосажденной рентгеноаморфной композиции при гидротермальной и термической обработке. Рентгенофазовый анализ показал, что во втором случае образуется смесь мета- и ортостаннатов цинка, которые имеют высокую удельную поверхность и микромезопористую структуру. Исследования фотокалитической деградации родамина Б в видимой области свидетельствуют о том, что смесь оксидов обладает более высокой активностью, чем станнаты цинка, хотя последние и имеют большую удельную поверхность.

Ключевые слова: *мета- и ортостаннаты цинка, кристаллическая и микромезопористая структура, родамин Б, фотокалитическая активность*

Physical-chemical and photocatalytic studies of equimolar composition ZnO-SnO₂ modified via hydrothermal and thermal treatment

V.V. Sydoruk, S.V. Khalameida, L.O. Davydenko, O.I. Zakutevsky

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, svkhal@ukr.net
Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

We studied the interaction in mixture of low-dispersed crystalline zinc and tin oxides as well as in their coprecipitated X-ray amorphous composition under hydrothermal and thermal treatment. The aims of work were the study of phase composition and porous structure of obtained products as well as evaluation of their photocatalytic activity under visible light. We used XRD and DTA-TG analysis, FTIR and UV-Vis spectroscopy, adsorption-desorption of nitrogen and photocatalytic degradation for characterization of prepared oxide compositions. Hydrothermal treatment at 200–300 °C does not lead to formation of new crystal phases. On the other hand, zinc stannates are formed under the same conditions from coprecipitated oxides. Stannates possess high specific surface area (166–227 m²/g) and developed and regulated micro-mesoporous structure (total pore volume – 0.13–0.27 cm³/g). The investigation of Rhodamin B photocatalytic degradation in visible region shows that oxides mixture possesses the higher activity than zinc stannates, although the latter have the higher value of specific surface area. However, accessibility of internal surface of porous stannates for dye molecules is obviously insufficient. The rate constant of photocatalytic degradation of Rhodamine B is 4.6–11.2·10⁻⁵ s⁻¹ when modified low-dispersed compositions are used as catalysts. The degree of dye mineralization achieves 57 %.

Keywords: zinc meta- and ortho stannates, crystalline and micro-mesoporous structure, Rhodamine B, photocatalytic activity

ЛІТЕРАТУРА

1. Shi J., Guo L. ABO₃-based photocatalysts for water splitting // *Progr. Nat. Sci.: Mater. Intern.* – 2012. – V. 22, N 6. – P. 592–615.
2. Zeng J., Xin M., Li K. et al. Transformation process and photocatalytic activities of hydrothermally synthesized Zn₂SnO₄ Nanocrystals // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112, N 11. – P. 4159–4167.
3. Sivapunniam A., Wiromrat N., Myint M. et al. High-performance liquefied petroleum gas sensing based on nanostructures of zinc oxide and zinc stannate // *Sens. Actuat. B.* – 2011. – V. 157, N 1. – P. 232–237.
4. Singh R., Yadav A. K., Gautam C. Synthesis and humidity sensing investigations of nanostructured ZnSnO₃ // *J. Sens. Techn.* – 2011. – V. 1, N 4. – P. 116–124.
5. Choi S.H., Hwang D., Kim D.Y. et al. Amorphous zinc stannate (Zn₂SnO₄) nanofibers networks as photoelectrodes for organic dye-sensitized solar cells // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23, N 25. – P. 3146–3155.
6. Lana-Villarreal T., Boschloo G., Hagfeldt A. Nanostructured zinc stannate as semiconductor working electrodes for dye-sensitized solar cells // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111, N 14. – P. 5549–5556.
7. Kovacheva D., Petrov K. Preparation of crystalline ZnSnO₃ from Li₂SnO by low-temperature ion exchange // *Solid State Ionics.* – 1998. – V. 109, N 3–4. – P. 327–332.
8. Baruah S., Dutta J. Zinc stannate nanostructures:hydrothermal synthesis // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2011. – V. 12. – P. 013004–013022.
9. Mali S.S., Shim C.S., Hong C.K. Highly porous zinc stannate (Zn₂SnO₄) nanofibers scaffold photoelectrodes for efficient methyl ammonium halide perovskite solar cells // *Scientific RepoRts.* – 2015. – V. 5. – P. 11424–11438.
10. Lebeda R., Chermas B., Sidoruk V.V. Physicochemical and technological aspects of hydrothermal modification of complex sorbents and catalysts. Part I. Modification of porous and crystalline structures // *Adsorp. Sci. Technol.* – 1997. – V. 15, N 3. – P. 189–214.
11. Lebeda R., Chermas B., Sidoruk V.V. Physicochemical and technological aspects of hydrothermal modification of complex sorbents and catalysts. Part II. Modification of phase composition and mechanical properties // *Adsorp. Sci. Technol.* – 1997. – V. 15. – P. 215–236.
12. Rouquerol J., Anvir D., Fairbridge C.W. et al. Recommendations for the characterization of porous solids. Technical Report // *Pure Appl. Chem.* – 1994. – V. 66, N 8. – P. 1739–1758.

13. Amato I., Martorana D., Silengo B. Sintering of pelleted catalysts for automotive emission control // *Sintering and Catalysis* / Edited by G. Kuczyns. – New York-London: Plenum Press, 1975. – P. 187–197.
14. Hampsey J.E., DeCastro C.L., McCaughey B. et al. Preparation of micrometer- to sub-micrometer-sized nanostructured silica particles using high-energy ball milling // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2004. – V. 87, N 7. – P. 1280–1286.
15. Sydorchuk V., Khalameida S., Zazhigalov V. et al. Influence of mechanochemical activation in various media on structure of porous and non-porous silicas // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – V. 257, N 2. – P. 446–450.
16. Chen F., Zhao J., Hidaka H. Highly selective deethylation of rhodamine B: Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the TiO₂/SiO₂ composite photocatalyst // *Int. J. Photoenergy.* – 2003. – V. 5, N 4. – P. 209–217.
17. Крюков А.И., Стрюк А.Л., Кучмий С.Я., Походенко В.Д. Нанопотокатализ. Киев: Академперіодика, 2013. – 618 с.
18. Fu H., Zhang S., Xu T. et al. Photocatalytic degradation of RhB by fluorinated Bi₂WO₆ and distributions of the intermediate products // *Environ. Sci. Technol.* – 2008. – V. 42, N 6. – P. 2085–2091.
19. Ping Q., Jincai Z., Tao S., Hisao H. TiO₂-assisted photodegradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation of RB in an aqueous TiO₂ colloidal solution // *J. Mol. Catal. A.* – 1998. – V. 129, N 2–3. – P. 257–268.
20. Rahman Q.I., Ahmad M., Misra S.K., Lohani M. Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles // *Mater. Lett.* – 2013. – V. 91. – P. 170–174.
21. Ali M. A., Idris M. R., Quayum M.E. Fabrication of ZnO nanoparticles by solution combustion method for the photocatalytic degradation of organic dye // *J. Nanostruct. Chem.* – 2013. – V. 3. – P. 1–6.
22. He Z., Zhou J. Synthesis, characterization and activity of tin oxide nanoparticles: influence of solvothermal time on photocatalytic degradation of rhodamine B // *Modern Research in Catalysis.* – 2013. – V. 2, N 3A. – P. 13–18.
23. Jia Z.-Q., Sun H.-J., Wang Y. et al. Facile synthesis of tin oxide nanocrystals and their photocatalytic activity // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2014. – V. 24, N 6. – P. 1813–1818.
24. Davis M., Hikal W.M., Gümeç C., Hope-Weeks L.J. Aerogel nanocomposites of ZnO-SnO₂ as efficient photocatalysts for the degradation of rhodamine B // *Catal. Sci. Technol.* – 2012. – V. 2, N 5. – P. 922–924.
25. Zhu Z.F., Zhou J.Q., Wang X.F. et al. Effect of pH on photocatalytic activity of SnO₂ microspheres via microwave solvothermal route // *Mater. Res. Innov.* – 2014. – V. 18, N 1. – P. 8–13.
26. Wang G., Lu W., Li J. et al. V-shaped tin oxide nanostructures featuring a broad photocurrent signal: an effective visible-light-driven photocatalyst // *Small.* – 2006. – V. 2, N 12. – P. 1436–1439.
27. Rauf M.A., Ashraf S.S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution // *Chem. Eng. J.* – 2009. – V. 151, N 1–3. – P. 10–18.
28. Wilhelm P., Stephan D. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂-TiO₂ nano-spheres // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2007. – V. 185, N 1. – P. 19–25.

REFERENCES

1. Shi J., Guo L. ABO₃-based photocatalysts for water splitting. *Progress in Natural Science: Materials International.* 2012. **22**(6):592.
2. Zeng J., Xin M., Li K., Wang H., Yan H., Zhang W. Transformation process and photocatalytic activities of hydrothermally synthesized Zn₂SnO₄ nanocrystals. *J. Phys. Chem. C.* 2008. **112**(11): 4159.
3. Sivapunniam A., Wiromrat N., Myint M., Dutta J. High-performance liquefied petroleum gas sensing based on nanostructures of zinc oxide and zinc stannate. *Sens. Actuators B.* 2011. **157**(1): 232.
4. Singh R., Yadav A. K., Gautam C. Synthesis and humidity sensing investigations of nanostructured ZnSnO₃. *Journal of Sensor Technology.* 2011. **1**(4):116.
5. Choi S.H., Hwang D., Kim D.Y., Kervella Y., Maldivi P., Jang S.-Y., Demadrille R., Kim I.-D. Amorphous zinc stannate (Zn₂SnO₄) nanofibers networks as photoelectrodes for organic dye-sensitized solar cells. *Adv. Funct. Mater.* 2013. **23**(25):3146.
6. Lana-Villarreal T., Boschloo G., Hagfeldt A. Nanostructured Zinc Stannate as semiconductor working electrodes for dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C.* 2007. **111**(14): 5549.
7. Kovacheva D., Petrov K. Preparation of crystalline ZnSnO₃ from Li₂SnO by low-temperature ion exchange. *Solid State Ionics.* 1998. **109**(3–4): 327.
8. Baruah S., Dutta J. Zinc stannate nanostructures: hydrothermal synthesis. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2011. **12**:013004.

9. Mali S.S., Shim C.S., Hong C. K. Highly porous zinc stannate (Zn_2SnO_4) nanofibers scaffold photoelectrodes for efficient methyl ammonium halide perovskite solar cells. *Scientific Reports*. 2015. **5**:11424.
10. Leboda R., Charmas B., Sidorchuk V.V. Physicochemical and technological aspects of hydrothermal modification of complex sorbents and catalysts. Part I. Modification of porous and crystalline structures. *Adsorp. Sci. Technol.* 1997. **15**(3):189.
11. Leboda R., Charmas B., Sidorchuk V.V. Physicochemical and technological aspects of hydrothermal modification of complex sorbents and catalysts. Part II. Modification of phase composition and mechanical properties. *Adsorp. Sci. Technol.* 1997. **15**(3): 215.
12. Rouquerol J., Anvir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J.H., Pernicone N., Ramsay J.D., Sing K.S., Unger K.K. Recommendations for the characterization of porous solids. Technical Report. *Pure Appl. Chem.* 1994. **66**(8): 1739.
13. Amato I., Martorana D., Silengo B. Sintering of pelleted catalysts for automotive emission control. *Sintering and Catalysis*. (New York-London: Edited by G. Kuczyns, Plenum Press, 1975).
14. Hampsey J.E., DeCastro C.L., McCaughey B., Wang D., Mitchell B.S., Lu Y. Preparation of micrometer- to sub-micrometer-sized nanostructured silica particles using high-energy ball milling. *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. **87**(7): 1280.
15. Sydoruchuk V., Khalameida S., Zazhigalov V., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Wiczorek-Ciurowa K. Influence of mechanochemical activation in various media on structure of porous and non-porous silicas. *Appl. Surf. Sci.* 2010. **257**(2): 446.
16. Chen F., Zhao J., Hidaka H. Highly selective deethylation of rhodamine B: Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the TiO_2/SiO_2 composite photocatalyst. *Int. J. Photoenergy*. 2003. **5**(4):209.
17. Kryukov A., Stroyuk A., Kuchmiy S., Pokhodenko V. *Nanophotocatalysis*. (Kyiv: Nanoperiodika, 2013). [in Russian].
18. Fu H., Zhang S., Xu T., Zhu Y., Chen J. Photocatalytic degradation of RhB by fluorinated Bi_2WO_6 and distributions of the intermediate products. *Environ. Sci. Technol.* 2008. **42**(6): 2085.
19. Ping Q., Jincai Z., Tao S., Hisao H. TiO_2 -assisted photodegradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation of RB in an aqueous TiO_2 colloidal solution. *J. Mol. Catal. A*. 1998. **129**(2–3): 257.
20. Rahman Q.I., Ahmad M., Misra S.K., Lohani M. Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles. *Mater. Lett.* 2013. **91**:170–174.
21. Ali M.A., Idris M.R., Quayum M.E. Fabrication of ZnO nanoparticles by solution combustion method for the photocatalytic degradation of organic dye. *J. Nanostruc. Chem.* 2013. **3**: 1.
22. He Z., Zhou J. Synthesis, characterization, and activity of tin oxide nanoparticles: influence of solvothermal time on photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Modern Research in Catalyl.* 2013. **2**(3A): 13.
23. Jia Z-Q., Sun H.-J., Wang Y., Zhen T.L., Chang Q. Facile synthesis of tin oxide nanocrystals and their photocatalytic activity. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2014. **24**(6):1813.
24. Davis M., Hikal W.M., Gümeçi C., Hope-Weeks L.J. Aerogel nanocomposites of ZnO– SnO_2 as efficient photocatalysts for the degradation of rhodamine B. *Catal. Sci. Technol.* 2012. **2**(5):922.
25. Zhu Z.F., Zhou J.Q., Wang X.F., He Z.L., Liu H. Effect of pH on photocatalytic activity of SnO_2 microspheres via microwave solvothermal route. *Mater. Research Innovat.* 2014. **18**(1): 8.
26. Wang G., Lu W., Li J., Choi J., Jeong Y., Choi S.Y., Park J.B., Ryu M. K., Lee K. V-Shaped tin oxide nanostructures featuring a broad photocurrent signal: an effective visible-light-driven photocatalyst. *Small*. 2006. **2**(12): 1436.
27. Rauf M.A., Ashraf S.S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chem. Eng. J.* 2009. **151**(1–3): 10.
28. Wilhelm P., Stephan D. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO_2-TiO_2 nano-spheres. *J. Photochem. Photobiol. A*. 2007. **185**(1): 19.

Надійшла 19.04.2016, прийнята 18.04.2017