

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы

Қуантай Қамар Нұртайқызы

«ZnO наноұнтақтарының синтезі және фотокатализдік белсенділігі».

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» білім беру
бағдарламасы

Алматы 2024

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазННТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байқоңырова

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

«МНЖИФ» кафедра

меңгерушісі, PhD

К.К.Кудайбергенов

«13» мамыр 2024ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «ZnO наноұнтақтарының синтезі және фотокатализдік
белсенділігі»

6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану»
білім беру бағдарламасы

Орындаған:

Қуантай Қ.Н

Пікір беруші

PhD қауымд. профессор Әл Фараби

атындағы Қазақ

Мухаметғаримов Е.С

«10» мамыр 2024ж

Ғылыми жетекші

ф.-м.ғ.к., қауымд. профессор

Калкозова Ж.К.

«03» мамыр 2024ж

Алматы 2024

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология, және инженерлік физика» кафедрасы

БЕКІТЕМІН

«МНЖИФ» кафедра

меңгерушісі, PhD

Кудайбергенов К.К.

«13» шашыр 2024ж.

Дипломдық жұмыс орындауға

ТАПСЫРМА

Білім алушы: Қуантай Қамар Нұртайқызы

Тақырыбы: «ZnO наноұнтақтарының синтезі және фотокатализдік белсенділігі»

Университет ректорының "04" желтоқсан 2023 жылғы №548-П/Ө бұйрығымен бекітілген.

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі "13" шашыр 2024 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері:

- 1) ZnO наноұнтақтарын синтездеу.
 - 2) ZnO наноұнтақтарының фотокатализдік белсенділігін зерттеу.
- Дипломдық жұмыста қарастырылған мәселелер:
1. ZnO наноұнтақтарын синтездеу, Фотокатализдік белсенділігін зерттеу;
 2. Тәжірибелік жұмыс жүргізу.



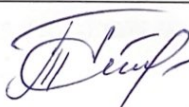
Ұсынылған негізгі әдебиет 20 атаудан тұрады.

1 Kao C.J., Kwon Y.W., Heo Y.W., Norton D.P., Pearton S.J., Ren F., and Chi G.C. Comparison of ZnO metal-oxide-semiconductor .eld effect transistor and metal-semiconductor .eld effect transistor structures grown on sapphire by pulsed laser deposition // J. Vac. Sci. Technol. –2005. –Vol.23. –P.1024–1028.


Дипломдық жұмысты дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлім атаулары, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Әдеби шолу	23.02.2024-28.03.2024	
Тәжірибелік бөлім	07.04.2024-25.04.2024	
Дипломдық жұмысны алдын-ала қорғау	29.04.2024	

Дипломдық жұмыс бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған жұмысқа қойған қолтаңбалары (жұмысқа қарасты тараулардың нұсқаумен)

Бөлімдер атауы	Ғылыми жетекші, кеңесшілер (аты-жөні, тегі, ғылыми дәрежесі, атағы)	Қолтаңба қойылған мерзімі	Қолы
Әдеби шолу	Калкозова Ж.К., қау. профессор, физика-математика ғылымдарының кандидаты, доцент	10.05.2024	
Тәжірибелік жұмыстар	Калкозова Ж.К., қау. профессор, физика-математика ғылымдарының кандидаты, доцент	10.05.2024	
Нормоконтролер	Етиш Т.Е., техника ғылымдарының магистрі, ассистент	13.05.2024	

Ғылыми жетекшісі:

 Калкозова Ж.К.

Тапсырманы орындауға білім алушы:

 Куантай К.Н

Күні

«13» маусым 2024ж

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. СӘТБАЕВ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ
УНИВЕРСИТЕТІ

Ғылыми жетекшінің пікірі

Дипломдық жұмыс

Қуантай Қамар Нұртайқызы

6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» білім беру бағдарламасы
Тақырыбы: «ZnO наноұнтақтарының синтезі және фотокатализдік белсенділігі»

Қуантай Қамардың дипломдық жұмысы ZnO наноұнтақтарының синтезі және фотокатализдік белсенділігін зерттеуге негізделген.

Дипломдық жұмыстың мақсаты ZnO наноұнтағының фотокатализдік белсенділігін анықтау болып табылады.

Дипломдық жұмыс кіріспеден үш негізгі бөлімнен және қорытындыдан тұрады. Кіріспеде тақырыптың маңыздылығына тоқталған. Дипломдық жұмыстың негізгі бөлімінде тақырыпқа әдеби шолу жасалынған. Дипломдық жұмыстың кіріспе бөлімінде зерттеліп отырған мәселенің өзектілігімен қатар ерекшеліктерін нақты әрі негізді түрде көрсете білген. Жұмыстың мазмұнын талдау автордың заманауи зерттеу әдістемесін қолданып, өз тұжырымдарын басқа мамандардың зерттеу нәтижелерімен, тәжірибеден алынған фактілер мен мысалдармен, логикалық дәлелдер мен есептеулермен дәлелдейтінін айтуға мүмкіндік береді.

Дипломдық жұмыстың екінші бөлімінде ZnO наноұнтақтарын синтездеудің екі түрлі әдісі келтірілген. Әдістердің негізгі ерекшелігі реакцияға қатысатын реагенттердің айырмашылығында. Гидротермалдық әдіспен синтезделген ZnO ұнтақтары бойынша зерттеу жұмысы барысында ұсақ дисперсті ұнтақтарды алу шарттары анықталған. Ұнтақ параметрлерінің негізгі реагенттердің концентрациясы, синтез ұзақтығы және синтез температурасы сияқты синтездің технологиялық параметрлеріне тәуелділігі зерттелген. Алынған ұнтақтардың фотокаталитикалық белсенділігінің олардың мөлшеріне тәуелділігі зерттелген. Фотокаталитикалық деградация реакторының жұмыс істеу принципі көрсетілген. Сынама ретінде Родамин В бояғышына тоқталған.

Дипломдық жұмыстың үшінші бөлімінде алынған наноұнтақтардың қасиеті зерттелген. Ұнтақтардың морфологиясының СЭМ кескіндері көрсетілген. Гидротермалды синтездеу әдісінде ұнтақтар стержень тәрізді болатын болса, ерітіндіден тұндыру әдісінде ұнтақтар пластинка тәріздес болатындығы анықталған. Екі түрлі әдіспен алынған ұнтақтардың фотокаталитикалық белсенділігін зерттеу барысында майда дисперсті ұнтақтардың фотокаталитикалық белсенділігінің жоғары екендігі анықталған.

Қуантай Қамардың дипломдық жұмысы жоғары деңгейде орындалған, білімгер материалды толық игергенін алынған эксперименттік нәтижелерінен көруге болады.

Қуантай Қамардың дипломдық жұмысы бітіру жұмыстарына қойылатын талаптарды қанағаттандырады, ал білімгерге 6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» мамандығы бойынша "бакалавр" дәрежесін беруге лайықты.

Ғылыми жетекші:

ф.-м.ғ.к., қауымдастырылған профессор

Калкозова Ж.К. Калкозова Ж.К.

« » 2024ж

Калкозова Ж. ұлопач растай мол Жамағата



**Университеттің жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаменті
директорының ұқсастық есебіне талдау хаттамасы**

Жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаментінің директоры көрсетілген еңбекке қатысты дайындалған Плагияттың алдын алу және анықтау жүйесінің толық ұқсастық есебімен танысқанын мәлімдейді:

Автор: Қуантай Қамар Нұртайқызы

Тақырыбы: ZnO наноұнтақтарының синтезі және фотокатализдік белсенділігі

Жетекшісі: Калкозова Ж.К.

1-ұқсастық коэффициенті (30): 4.4

2-ұқсастық коэффициенті (5): 1.3

Дәйексөз (35): 0.5

Әріптерді ауыстыру: 6

Аралықтар: 0

Шағын кеңістіктер: 9

Ақ белгілер: 0

Ұқсастық есебін талдай отырып, Жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаментінің директоры келесі шешімдерді мәлімдейді :

Ғылыми еңбекте табылған ұқсастықтар плагиат болып есептелмейді. Осыған байланысты жұмыс өз бетінше жазылған болып санала отырып, қорғауға жіберіледі.

Осы жұмыстағы ұқсастықтар плагиат болып есептелмейді, бірақ олардың шамадан тыс көптігі еңбектің құндылығына және автордың ғылыми жұмысты өзі жазғанына қатысты күмән тудырады. Осыған байланысты ұқсастықтарды шектеу мақсатында жұмыс қайта өңдеуге жіберілсін.

Еңбекте анықталған ұқсастықтар жосықсыз және плагиаттың белгілері болып саналады немесе мәтіндері қасақана бұрмаланып плагиат белгілері жасырылған. Осыған байланысты жұмыс қорғауға жіберілмейді.

Негіздеме:

Күні

24.05.2024



Кафедра меңгерушісі

Кудайбергенов К.К.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. СӘТБАЕВ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ
УНИВЕРСИТЕТІ

СЫН-ПІКІР

Дипломдық жұмыс

Қуантай Қамар Нұртайқызы

6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану»

Тақырыбы: «ZnO наноұнтақтарының синтезі және фотокатализдік белсенділігі»

Қуантай Қамардың дипломдық жұмысының тақырыбы ZnO наноұнтақтарының синтезі және фотокатализдік белсенділігі болып табылады.

Дипломдық жұмыс кіріспеден, үш бөлімнен және қорытындыдан тұрады.

Дипломдық жұмыстың бірінші бөлімінде ZnO наноұнтағына жалпылама сипаттама және ZnO наноұнтағының фотокатализдік процесі көрсетілген.

Дипломдық жұмыстың екінші бөлімінде ZnO наноұнтағын екі түрлі әдіспен алу жолдары түсіндірілген. Негізгі айырмашылықтары реакцияға қатысатын реагенттерінде. Ертіндіден тұндыру әдісінде негізгі реагенттері өзгертілген.

Дипломдық жұмыстың үшінші бөлімінде білімгер гидротермалды синтездеу әдісімен және ертіндіден тұндырып алу әдісі арқылы ZnO наноұнтақтарды синтездеген. Гидротермалды синтездеу әдісінде өлшемі үлкен ұнтақтар алынған, ал ертіндіден тұндыру әдісінде пластина тәріздес жіңішке ұнтақтар түзілген. Алынған ұнтақтардың фотокатализдік белсенділігі зерттелген. Нәтижесінде майда дисперсті ұнтақтардың фотокаталитикалық белсенділігі жоғары екендігі анықталған.

ЖҰМЫСТЫҢ БАҒАСЫ

Қуантай Қамардың дипломдық жұмысы бітіру жұмыстарына қойылатын талаптарды қанағаттандырады, ал білімгерге 6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» мамандығы бойынша "бакалавр" дәрежесін беруге лайықты.

Қуантай Қамардың дипломдық жұмысы талапқа сай жасалынған және 90% (А-) «өте жақсы» деген бағаға лайық.

Пікір беруші:

PhD, қауымд. профессор Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ
Мухаметқаримов Е.С.



Мухаметқаримов Қолан Рахтаймолн Қожалықова

АНДАТПА

Дипломдық жұмыс кіріспеден, 3 бөлімнен, қорытындыдан және әдебиеттер тізімінен құралған. Жұмыс 50 бет, 19 сурет, 20 дереккөзді қамтиды.

Түйін сөздер: мырыш оксиді, наноматериалдар, наноұнтақтар, гидротермалды синтез, золь – гель әдісі, фотокатализ.

Жұмыстың өзектілігі: Соңғы жылдары фотокатализдік процестер әр түрлі салада көптеп қолданылуда. Ауыр металдар мен органикалық қоспалардан бастап әр түрлі ластаушылардан суды тазартудың тұрақты әрі арзан технологиясы ретінде гетерогенді фотокатализ қолданылады. Нано-және ультрафилтрация, кері осмос сияқты процестерге қарағанда фотокатализ суды тазартудың арзан және потенциалды түрде өздігінен жүретін технологиясы болып табылады. Фотокатализдік процестер органикалық ластаушылардан су мен ауаны тазарту, судың фотолизі, суды органикалық емес қосылыстардан тазарту және медицинада кеңінен қолданылады.

Зерттеу нысаны: мырыш оксидінің наноұнтақтары.

Жұмыстың мақсаты: гидротермалды синтез әдісімен мырыш оксидінің наноұнтақтарын алу және олардың фотокаталитикалық қасиеттерін зерттеу.

Зерттеу әдістері: сканерлеуші электронды микроскоп, Lambda спектрофотометрі.

Алынған нәтижелер: Гидротермалды синтездеу және ерітіндіден тұндыру әдісімен өлшемдері нанодиапазонда жататын мырыш оксидінің ұнтақтары алынды. Ұнтақтардың өлшемі синтездің технологиялық параметрлеріне, сондай-ақ, негізгі реагенттердің концентрациясына тәуелді болатындығы анықталды. Алынған ұнтақтардың фотокаталитикалық белсенділігі зерттелді.

Қолдану саласы: фотокатализ, күн фотоэнергетикасы, газ сенсорлары, оптоэлектроника.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из введения, 3 раздела, заключения и списка использованных источников из наименований. Работа содержит 50 страницы, 19 рисунок и 20 источника.

Ключевые слова: оксид цинка, наноматериалы, нанопорошки, гидротермальный синтез, метод золь – гель, фотокатализ.

Актуальность работы: В последние годы процессы фотокатализа широко применяются в различных областях. Гетерогенный фотокатализ используется как недорогая и стабильная технология очистки воды от тяжелых металлов и органических загрязняющих веществ. По сравнению с другими процессами, такими как нано- и ультрафильтрация, обратный осмос, фотокатализ является недорогой и потенциально самоходной технологией очистки воды. Фотокаталитические процессы применяются в медицине, очистки воздуха и воды от органических и неорганических загрязнителей.

Объект исследования: нанопорошки оксида цинка.

Цель работы: получения нанопорошков оксида цинка методом гидротермального синтеза и исследование их фотокаталитических свойств.

Методы исследования: сканирующий электронный микроскоп, спектрофотометр Lambda.

Полученные результаты: Методом гидротермального синтеза и методом осаждения из раствора были получены наноразмерные порошки оксида цинка. Установлено, что размер порошков зависит от технологических параметров синтеза, а также от концентрации основных реагентов. Исследовано фотокаталитическая активность полученных порошков.

Область применения: фотокатализ, солнечная фотоэнергетика, газовые сенсоры, оптоэлектроника.

ANNOTATION

The thesis consists of an introduction, 3 sections, a conclusion and a list of referenced sources. The work contains 50 pages, 19 figures and 20 sources.

Keywords: zinc oxide, nanomaterials, nanopowders, hydrothermal synthesis, sol – gel method, photocatalysis.

Relevance of the work: In recent years, photocatalysis processes have been widely applied in various fields. Heterogeneous photocatalysis is used as a low-cost and stable technology for water purification from heavy metals and organic pollutants. Compared to other processes such as nano- and ultrafiltration, reverse osmosis, photocatalysis is a low-cost and potentially self-propelled water purification technology. Photocatalytic processes are used in medicine, air and water purification from organic and inorganic pollutants.

Object of research: zinc oxide nanopowders.

The purpose of the work: Preparation of zinc oxide nanopowders by hydrothermal synthesis and study of their photocatalytic properties.

Research Methods: scanning electron microscope, Lambda spectrophotometer.

The results obtained: Nanoscale powders of zinc oxide were obtained by the method of hydrothermal synthesis and the method of precipitation from solution. It was found that the size of powders depends on technological parameters of synthesis, as well as on the concentration of basic reagents. The photocatalytic activity of the obtained powders was investigated.

Scope of application: photocatalysis, solar photoenergy, gas sensors, optoelectronics.

МАЗМҰНЫ

	Кіріспе	9
1	Әдеби шолу	10
1.1	Фотокатализ процесі	10
1.2	Наноқұрылымды фотокатализаторлар	16
1.2.1	Беттік сенсбилизация және ZnO комплекс түзілуі.	20
1.2.2	Кристаллит өлшемдерінің әсері	23
1.2.3	Фотокаталитикалық ыдырау процесі	25
1.2.4	Фотокатализ дефектісі	27
1.2.5	ZnO-ң морфологиясының фотокаталитикалық белсенділікке тәуелділігі	39
1.3	Легірленген ZnO ұнтағының фотокаталитикалық белсенділігі	33
1.3.1	ZnO және TiO ₂ негізіндегі фотокатализаторлар	34
1.3.2	Металл иондары қосылғын ZnO фотокаталитикалық белсенділігі	37
1.3.3	Сілтілік металл иондарымен легірлеу	37
2.	Тәжірибелік бөлім	39
2.1	Гидротермалды синтездеу әдісі	39
2.2	Ерітіндіден тұндырып алу әдісі	40
3	Алынған нәтижелер және олардың қасиеттерін зерттеу	41
3.1	Мырыш оксиді ұнтақтарының морфологиясы	41
3.2	Мырыш оксиді ұнтағының фотокаталитикалық белсенділігі	43
	Қорытынды	47
	Белгілеулер мен қысқартулар	48
	Пайданылған әдебиеттер тізімі	49

КІРІСПЕ

Тұщы судың жетіспеушілігі қазіргі таңда ең өзекті мәселелердің бірі болып табылады. Сол себепті қазіргі суды тазарту барысында фотокатализ процессі кеңінен зерттелуде. Судың ыдырауын және сутегі өндіру үшін күн энергиясын химиялық энергияға тікелей түрлендіру немесе тотығу-тотықсыздану реакциялары арқылы органикалық ластаушы заттарды су, ауаны қалпына келтіру үшін фотокатализ процессі көп мүмкіндік береді. Көптеген әдебиеттерде фотокатализаторлар туралы мәліметтер бар, сондай ақ ғылыми мақаларда кең зерттеулер жүргізіліп жатыр. Мысалы, фотокатализаторларды металлоксидтерден, металл-сульфидтер, металл-нитридтер, сондай-ақ металл емес полимерлерден немесе графендер сияқты қосылыстардан алуға болады.

Бұл дипломдық жобада біздің қызығушылығымыз металл оксидті материалдарға бағытталды, өйткені олар жоғары фотокаталитикалық белсенділікке ие, және бұл материалдарға зерттеулер көп жүргізілуде. Бүгінгі таңда фотокаталикалитикалық белсенділігі жоғары материалдар: ZnO, Fe₂O₃, SnO₂, ZrO₂, MgO, GeO₂, Sb₂O₃, V₂O₅, WO₃, Cu₂O, In₂O₃, Nb₂O₅ және первоскидтер.

Соңғы он жылдықта Fe₂O₃, SnO₂, ZrO₂, MgO, GeO₂, Sb₂O₃ және V₂O₅ фотокатализаторлар ретінде де зерттелді, бірақ олардың белсенділігі TiO₂-мен салыстырғанда салыстырмалы түрде әлсіз болды. Мырыш оксиді де жақсы фотокатализатор олып табылады. ZnO-ның механикалық-термиялық тұрақтылығы, жоғары фотосезімталдық қасиеті арзандығы, жоғары тотығу-тотықсыздану потенциалы, тотығу-тотықсыздану реакцияларын индукциялау үшін тамаша қозғаушы күшті қамтамасыз ететін үлкен жолақ ені, үгітілуге тұрақтылығы және басқа да тамаша қасиеттері оны фотокатализ үшін қолдануға өте қолайлы етеді. ZnO (2,0) сыну көрсеткіші TiO₂ (2,5-2,7) сыну көрсеткішінен төмен, сондықтан ZnO іс жүзінде жарықты шашыратпайды, осылайша оны түссіз етеді және мөлдірлікті арттырады. Сонымен қатар, ZnO фотокатализінің реакциялары қышқылды ортада жақсы жүреді, бұл мырыш оксидінің артықшылығы болып табылады. Сонымен қатар, ZnO-ның эмиссиялық қасиеттері қоршаған ортаны ластаушы заттарды "ерітуге және жоюға" қабілетті түпнұсқа ретінде каталитикалық жүйені құруға мүмкіндік береді, осылайша ZnO қасиеттерін одан әрі зерттеуді ынталандырады. Осы дипломдық жұмысымының мақсаты гидротермалды синтездеу әдісімен ZnO нанотұтақтарын алып, алынған ұнтақтардың фотокатализдік белсенділігін зерттеу.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

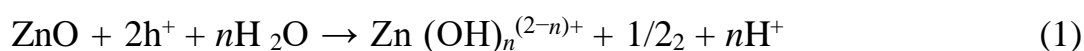
1.1 Фотокатализ процесі

ZnO-ның үлкен тыйым салынған аймағы, экстремалды рН жағдайында заряд тасымалдаушылардың массивті рекомбинациясы және фотоиндукцияланған коррозиялық еруі, фотокаталитикалық реакциялар кезінде инертті Zn (ОН)₂ түзілуімен бірге оны кеңінен қолдануға кедергі болады. Осы мақсатта ZnO-ның беттік-көлемдік құрылымын бейімдеу және беттік-көлемдік заряд тасымалдаушылардың рекомбинациясын тежеу мақсатында фотогенді заряд тасымалдау жолдарын өзгерту арқылы оның сипаттамаларын жақсарту мақсатында зерттеулер белсендірілді. Алғаш рет бірнеше стратегиялар сыни тұрғыдан қарастырылды, ішкі ақауларды бейімдеу, бетті органикалық қосылыстармен модификациялау, басқа иондармен легирлеу, асыл металдарды тұндыру, басқа жартылай өткізгіштермен гетероқұрылымдау және ZnO фотоактивтілігі мен тұрақтылығын жақсарту үшін сәтті қолданылған көміртекті наноқұрылымдармен модификациялау сияқты. Мұндай модификациялар зарядтардың бөлінуін жақсартады және оттегімен қаныққан белсенді бос радикалдардың түзілуін, сондай-ақ ластаушы заттардың молекулаларымен әрекеттесуін жеңілдетеді. Иерархиялық наноқұрылымды морфологияны алудың және олардың фотокаталитикалық сипаттамаларға әсерін зерттеудің синтетикалық жолы ақауларға бай ZnO-ның морфологиялық әсері мен химиялық құрамын ескере отырып түсіндіріледі. Соңында, полярлық және полярлы емес беттері бар кристалдық беттерді жасау технологиясы және олардың фотокатализдегі маңызы сипатталады. Дәл осы мақсатта осы шолу фотокатализден фотовольтаизге дейін қолдануды жақсарту үшін ZnO-ның физика-химиялық және оптоэлектрондық қасиеттерін одан әрі жобалауды, бейімдеуді және конфигурациялауды бағыттайды. Таза энергия және ластаушы заттарсыз су/ауа қазіргі уақытта алдымызда тұрған маңызды міндеттер болып табылады және жалпы шешім күн сәулесінен максималды жарық энергиясын өндіру үшін көп функциялы наноматериалдарды жобалау және әзірлеу болып табылады. Қоршаған ортаның ластануы табиғи тазарту шегінен асып кеткендіктен, жақсартылған тотығу процесі ағынды суларды жоғары тиімділікпен және төмен бағамен тазартудың ең тиімді әдісі болып көрінеді.

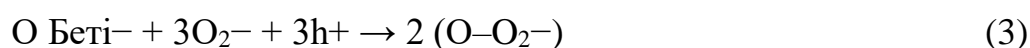
Фентон фотопроцесінен басқа, 1-4 жартылай өткізгішті фотокатализ, ол "экологиялық тәсіл" іргелі зерттеулердің алдыңғы қатарында және оның таңдамайтындығына, төмен температурасына және ластаушы заттарды толық минералдандыруға энергияны қажет етпейтін тәсіліне байланысты технологиялық қолданбалар үшін қарастырылады. Жартылай өткізгіштердің жолақ аймағын қоздырған кезде заряд тасымалдаушылардың фотоиндукцияланған бөлінуі тотығу-тотықсыздану реакциялары үшін өте

маңызды, содан кейін заряд тасымалдаушыларды ерітінді фазасынан тотығу-тотықсыздану жұптарына беру, бұл фотокаталитикалық реакциялардың жалпы жылдамдығын жеделдету үшін маңызды. Термодинамикалық тотықтырғыш-тотықсыздану потенциалы VB тесігі гидроксил радикалдарын генерациялау үшін оң болуы керек, ал өткізгіштік жолағы (CB) электроны оттегімен қалпына келтіруді бастау үшін теріс болуы керек. TiO_2 , WO_3 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , $BiOX$ ($X = Cl, Br$ және I) және $(BiO) 2CO_3$ сияқты белгілі жартылай өткізгіштерге балама ретінде ZnO өзінің орасан зор артықшылықтарының арқасында соңғы уақытта көптеген зерттеу жұмыстарының назарында болды. төмен құны және жоғары сапасы. кванттық тиімділік, сондай-ақ фотокаталитикалық механизмдерінің арқасында қолайлы жолақ ені. ZnO -ның механикалық-термиялық тұрақтылық, жоғары фотосезімталдық, төмен баға, жоғары тотығу-тотықсыздану потенциалы, тотығу-тотықсыздану реакцияларын индукциялау үшін тамаша қозғаушы күшті қамтамасыз ететін үлкен жолақ ені, иерархиялық морфологиямен синтездегі әмбебаптығы сияқты тамаша қасиеттері, әртүрлі прекурсорлардың болуы (қарапайым бейорганикалық тұздар) және олардың әртүрлі еріткіштерде жоғары ерігіштігі, кристалданудың қарапайымдылығы, анизотропты өсуі және табиғи көптігі оны фотокатализ үшін өте қолайлы етеді. ZnO (2,0) сыну көрсеткіші TiO_2 (2,5-2,7) сыну көрсеткішінен төмен, сондықтан ZnO іс жүзінде жарықты шашыратпайды, осылайша оны түссіз етеді және мөлдірлікті арттырады. Сонымен қатар, ZnO фотокатализінің реакциялары бейтарап рН жағдайында жақсы жүреді, бұл бәсекелестерден қосымша артықшылық болып табылады. Сонымен қатар, ZnO эмиссиялық қасиеттері қоршаған ортаны ластаушы заттарды "сезуге және жоюға" қабілетті түпнұсқа каталитикалық жүйені жасауға мүмкіндік берді, осылайша, ZnO қасиеттерін одан әрі зерттеуді ынталандырады. Меншікті қоспалардың болуына байланысты ZnO -да электрондардың қозғалғыштығы (200-300 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$) және электрондардың қызмет ету мерзімі (>10 с) TiO_2 (0,1-4,0 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$) салыстырғанда айтарлықтай жоғары, бұл электр кедергісін төмендетеді және электронды тасымалдау тиімділігін арттырады. Осылайша, фотогенерацияланған зарядтың жоғары концентрациясы тасымалдаушылардың бетіне тасымалдануынан туындауы мүмкін, бұл тиімді фотокатализге ықпал етеді. Сонымен қатар, VB ZnO VB TiO_2 -ден сәл төмен орналасқан, бұл біріншісінде (+ 3,06 В) түзілген гидроксил радикалының екіншісімен (+ 2,7 В) салыстырғанда тотығу потенциалы жоғары екенін көрсетеді; Сонымен қатар, ZnO CB-ден алынған электрон TiO_2 -ге қарағанда теріс болып саналады (NHE-мен салыстырғанда рН 0), екі жартылай өткізгіштің де CB шекаралары бейтарап рН (-0,5 В қарсы NHE) жағдайында бірдей дерлік болса да. ZnO ультракүлгін спектрдің көп бөлігін және жарық кванттарын көбірек сіңіреді, бұл TiO_2 -мен салыстырғанда ластаушы заттарды жеңіл жарықта тазарту үшін жақсы өнімділікті көрсетеді. ZnO беті ауада жоғары қарай иіліп, мынаны көрсетеді, оның кіріктірілген электр өрісінің бағыты ішкіден сыртқыға қарай,

осылайша саңылаулардың бөлшектің бетіне көшуін жеңілдетеді, ал электрондар бөлшектің негізгі массасына диффузияланады. Оттегі бос орындары, мырыш аралық, оттегі аралық және ZnO бетінде сутегі асқын тотығының, супероксидтің және гидроксил радикалдарының түзілуі сияқты ақаулар фотокаталитикалық белсенділікке жауап береді. Өртүрлі радикалдар болса да ақаулар ZnO беттік-көлемдік модификациясына байланысты деградация механизміне делдал болады, заряд тасымалдаушылардың рекомбинациясының төмен дәрежесі жоғары фотокаталитикалық тиімділікке қол жеткізу үшін өте маңызды екендігі анық мойындалған. ZnO әдетте вурцит құрылымында кристалданады (кеңістік тобы P63mc, a=3,25Å, c=5,20Å) n-типті өткізгіштікпен (Zn1 +σO, σ > 0), түзу жолақпен 3,37 эВ және экситоникалық байланыстың жоғары энергиясымен (60 МэВ), бұл RT. Жылу энергиясынан да жоғары Арнайы физика-химиялық, ZnO-ның оптоэлектрондық және магниттік қасиеттері оның фотокатализ, жарық диодты шамдар, күн батареялары, газ датчиктері, пироэлектрлік, люминесцентті материалдар, пигменттер, ультракүлгін сәулелерден қорғайтын материалдар, беттік акустикалық толқын сүзгілері, спиндік электроника сияқты өртүрлі салаларда әлеуетті қолданылуын ынталандырады, қысқа толқынды оптоэлектрондық құрылғылар, варисторлар, зеңге қарсы және пьезодиэлектрлік наногенераторлар. Әмбебаптығына қарамастан, ZnO негізіндегі фотокатализ келесі кемшіліктерден зардап шегеді: (I) ZnO күн спектрінің көрінетін бөлігін сіңірмейді, оның орнына тыйым салынған аймақты қоздыру үшін ультракүлгін сәуле қажет, бұл қымбат; (II) заряд тасымалдаушылардың жылдам рекомбинациясы заряд тасымалдаушылардың сыртқа диффузиясына сөзсіз кедергі жасайды, сондықтан жартылай өткізгіш-сұйықтық интерфейсінде пайда болатын ыдырау реакцияларын баяулатады; (III) проблемалар бар, кәдімгі фильтрация арқылы суспензиядан ZnO ұнтағын алумен байланысты; (IV) каталитикалық реакциялар кезінде агрегацияға бейімділік және ультракүлгін сәулеленудің әсерінен коррозияға бейімділік. Фотокоррозия реакцияларын келесідей көрсетуге болады.



мұндағы n ерітіндінің рН мәніне байланысты. ZnO фотореріту бастапқыда бетіндегі тесіктерді ұстауды, содан кейін оттегі молекулаларының жылдам түзілуін және Zn²⁺ бетінен жылдам жоюды қамтиды.





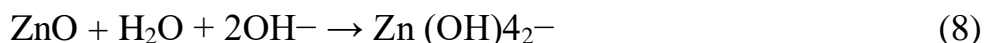
Жалпы реакцияны келесідей жазуға боалды;



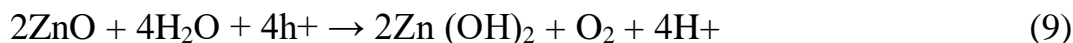
Сонымен қатар, ZnO ұнтағы күшті қышқыл рН мәнінде ериді:



Жоғары сілтілі ортада ZnO еруі мүмкін:



ZnO ультракүлгін сәулелену кезінде инертті Zn(OH)₂ беткі қабатын қалыптастыру үшін пассивтенеді;



Осылайша, жоғары қышқылдық және жоғары сілтілі рН фотокаталитикалық процесті қолдамауы мүмкін [3].

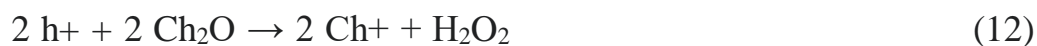
Фотокатализаторлар үш негізгі топқа бөлінеді; *гетерогенді, біртекті және плазмонды антенна-реакторлық катализаторлар*. Әрбір катализаторды пайдалану қолайлы қолданбаға және қажетті катализ реакциясына байланысты. Гетерогенді катализ кезінде катализатор реагенттерден басқа фазада болады.

Гетерогенді фотокатализ – реакциялардың алуан түрлілігін қамтитын пән: орташа немесе толық тотығу, дегидрлеу, сутегі алмасу, ¹⁸O₂-¹⁶O₂ және дейтерий-алкан изотопының алмасуы, металдардың тұндыру, суды детоксикациялау және газ тәрізді ластаушы заттарды жою. Ең гетерогенді фотокатализаторлар өтпелі металл оксидтері мен жартылай өткізгіштер болып табылады. Электрондық күйлердің үздіксіз жиынтығы бар металдардан айырмашылығы, жартылай өткізгіштер қатты денеде фотоактивация нәтижесінде пайда болатын электрон мен тесіктің рекомбинациясына ықпал ететін энергия деңгейлері жоқ бос энергетикалық аймаққа ие. Жартылай өткізгіш МО диаграммасындағы толтырылған валенттік аймақ пен бос өткізгіштік аймағы арасындағы энергия айырмашылығы тыйым салынған аймақ болып табылады. Жартылай өткізгіш энергиясы бар фотонды жұтқанда, материалдың жолақ саңылауына тең немесе одан үлкен электрон валенттік аймақтан өткізгіштік аймағына өтіп, валенттік аймақта электронды тесік түзеді. Бұл электронды-тесік жұбы экситон болып табылады. Қозған электрон мен тесік жылу түрінде электронды қоздыру арқылы алынған энергияны қайта

біріктіріп, шығара алады. Экситондардың мұндай рекомбинациясы қажет емес және экономикалық тиімділікті арттырады. Функционалды фотокатализаторларды жасау әрекеттері көбінесе экситондардың өмір сүру ұзақтығын арттыруға бағытталған, фазалық гетеройысулар (мысалы, анатаз-рутил интерфейстері), асыл металл нанобөлшектері, кремний наноөткізгіштері және алмастыру катиондарымен легирлеу сияқты құрылымдық ерекшеліктерге негізделуі мүмкін әртүрлі тәсілдерді пайдалана отырып, электронды саңылауларды бөлуді жақсарту. Фотокатализатор конструкциясының түпкі мақсаты тотықсыздандырылған өнімдерді қалыптастыру үшін қоздырылған электрондардың тотықтырғыштармен реакцияларын және немесе тотықсыздандырылған өнімдерді қалыптастыру үшін тотықсыздандырғыштармен түзілген тесіктердің реакцияларын жеңілдету болып табылады. Оң саңылаулардың (h^+) және қозған электрондардың (e^-) түзілуіне байланысты жарықпен сәулеленген жартылай өткізгіштердің бетінде тотығу-тотықсыздану реакциялары жүреді. Тотығу реакциясының механизмдерінің бірінде тесіктер бетінде бар ылғалмен әрекеттесіп, гидроксил радикалын түзеді. Реакция фотондардың ($h\nu$) жұтылуына байланысты металл оксидінің бетіндегі экситондардың фотоиндукцияланған генерациясынан басталады:



Фотокаталитикалық әсерден туындаған тотығу реакциялары:

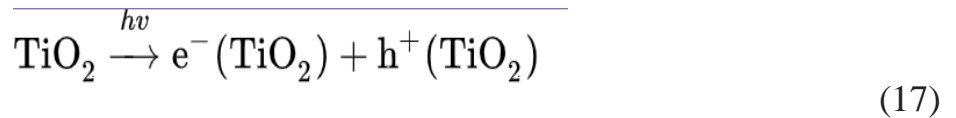


Фотокаталитикалық әсерден туындаған қалпына келтіру реакциялары:



Бұл радикалдар табиғаты бойынша тотықтырғыш және тотықтырғыш-тотықсыздану потенциалы $E_0 = +3,06$ В селективті емес. Бұл әдетте $E_0 = +2,00$ В аспайтын көптеген қарапайым органикалық қосылыстардан айтарлықтай

көп. Бұл радикалдардың селективті емес тотығу мінез-құлқына әкеледі. TiO_2 , кең жолақ аралық жартылай өткізгіш, гетерогенді катализ үшін кең таралған таңдау болып табылады. Химиялық ортаға инерция және ұзақ мерзімді фототұрақтылық TiO_2 жасады көптеген практикалық қолданбалардағы маңызды материал. Рутил (тыйым салынған аймақ 3,0 эВ) және анатаза (тыйым салынған аймақ 3,2 эВ) фазаларында TiO_2 зерттеу әдеттегідей. Тыйым салынған жартылай өткізгіш аймағына тең немесе одан жоғары энергиясы бар фотондарды сіңіру фотокаталитикалық реакцияларды бастайды. Бұл электронды-тесік жұптарын (e^-/h^+) жасайды.

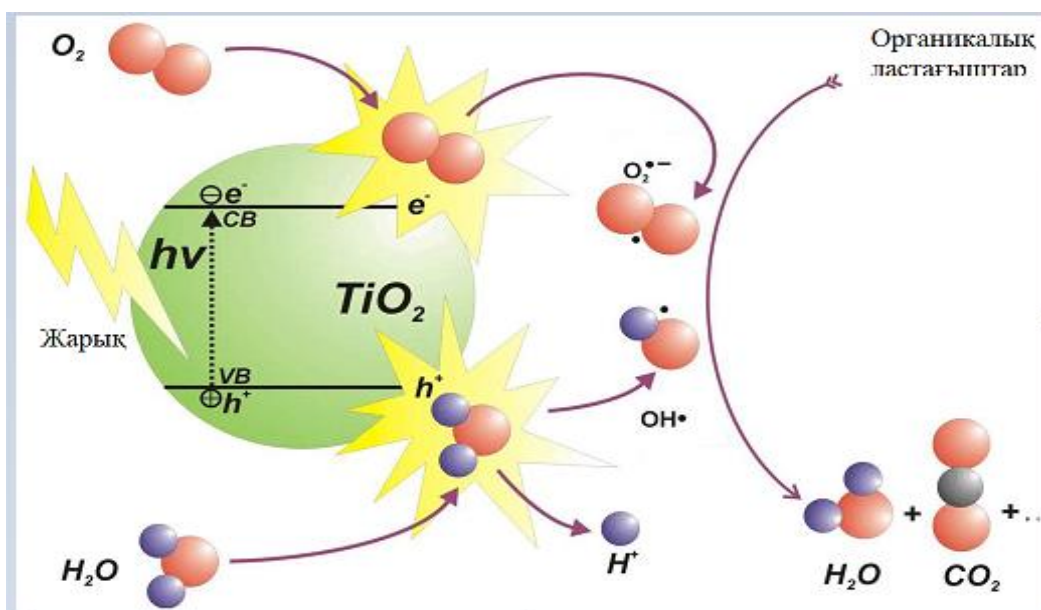


Электрон өткізгіштік аймағында, ал тесік валенттік аймақта орналасқан жерде. Сәулеленген бөлшек TiO_2 жартылай өткізгішпен жанасатын молекулалар үшін донор немесе электронды акцептор сияқты әрекет ете алады. Ол адсорбцияланған бөлшектермен тотығу-тотықсыздану реакцияларына қатыса алады, өйткені валенттік аймақтағы тесік қатты тотығады, ал өткізгіштік аймағындағы электрон қатты тотықсызданады[2].

TiO_2 -жартылай өткізгіш. Мұндай қосылыстарда электрондар екі күйде болуы мүмкін: еркін және байланысқан. Электронның әдеттегі күйі байланысқан, яғни ол заттың кристалдық торының ионымен байланысып, күшті химиялық байланыс түзеді.

Кристалдық тордан электронды "жұлып алу" үшін кем дегенде 3,2 электронвольт (эВ) энергия қолданылуы керек (салыстыру үшін ұшатын масаның кинетикалық энергиясы шамамен триллион эВ). Титан диоксиді үшін дәл осындай энергия мөлшері толқын ұзындығы 390 нм-ден аз жарық квантын қажет етеді. Сонымен, жарық кванты электрондардың валенттік зонадан өткізгіш зонаға өтуіне ықпал жасайды, нәтижесінде электрон кемтік жұбы түзіледі. Электрон мен кемтік TiO_2 бөлшегінің ішінде белсенді қозғалады. Қозғалыс нәтижесінде олар рекомбинацияланады немесе ұнтақ бетіне шығып, ерітіндімен әсерлеседі. "кемтік" те, электрон да керемет химиялық белсенді. Катализатордың бүкіл беті ең күшті тотығу өрісі болып табылады. Катализатордың бетімен жанасқанда, оттегі сыйлық ретінде бос электронды алады, кез-келген органикалық қосылысты бұзуға (тотықтыруға) қабілетті О-тотығу радикалын тудырады. "кемтік" өз кезегінде оның бетінде кездесетін алғашқы органикалық қосылыспен әрекеттеседі. "кемтік" қосылыс құрылымынан жетіспейтін электронды алып тастайды, осылайша қосылыстардың өзін суға және көмірқышқыл газына бөледі.

Әр жолы катализатордың бетіне "пайдаланылған" Электрон – кемтік жұптары көпіршіктер сияқты көтеріледі, барлығы жаңа және жаңа бос жұп. Тотығу процесі жарық катализаторға түскенше жүреді. 1 сурет- фотокатализ механизмі[1].



1 сурет- фотокатализ механизмі

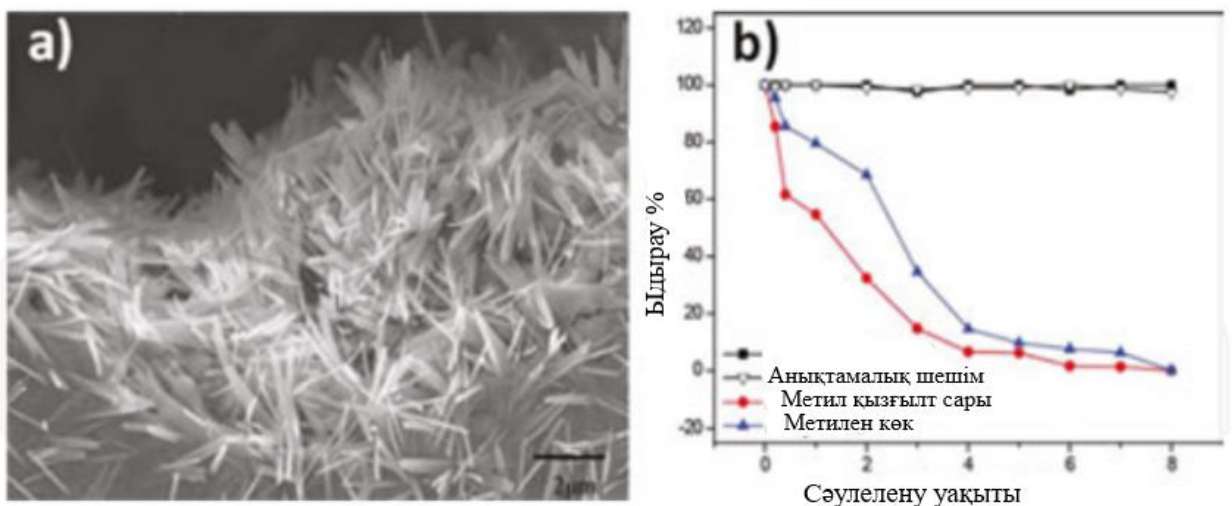
TiO_2 алтын стандартының фотокатализаторына балама ретінде мырыш оксидін (ZnO) ағынды суларды тазартуға сенімді үміткер ретінде пайдалану тыйым салынған аймақты қоздыру кезінде заряд тасымалдаушылардың динамикасының ұқсастығына және реактивті формалардың пайда болуына байланысты кең таралған. TiO_2 бар сулы суспензиялардағы оттегі.

1.2.1 Нанокұрылымды фотокатализаторлар

Фотокатализдің негізгі механизмі ZnO жолақ саңылауын энергетикалық фотондармен қоздыруды қамтиды, осылайша VB-де саңылаулары бар экситон жұбын және CB-де электрондарды тудырады. Бұл заряд тасымалдаушылар қайта біріктірілуі мүмкін, бұл жылу түрінде келетін энергияның таралуына әкеледі. Сонымен қатар, олар метатұрақты бет күйлерінде ұстау арқылы немесе алдын ала адсорбцияланған донорлармен әрекеттесу арқылы зарядтың фаза аралық берілу процесіне ұшырауы мүмкін катализатордың бетіндегі немесе зарядталған бөлшектердің қоршаған қос электрлік қабатындағы электронды акцепторлар. Көлемді материалдармен салыстырғанда, наноматериалдар жоғары меншікті бетінің ауданын көрсетеді. Наноөлшемді фотокатализаторлардың екі түрін ажыратуға болады: нанокұрылымдардың суспензиялары бөлінген үлгілердегі шешімдер немесе қолдау көрсетілетін наноматериалдар. Дисперсті нанокұрылымдарды пайдаланудың негізгі артықшылықтары қарапайымдылығы және олардың төмен құны болып табылады. Ерітіндідегі наноматериалдар агломерациялануға бейім, олардың ашық меншікті бетінің ауданын азайтады. Сонымен қатар, оларды ерітіндіден

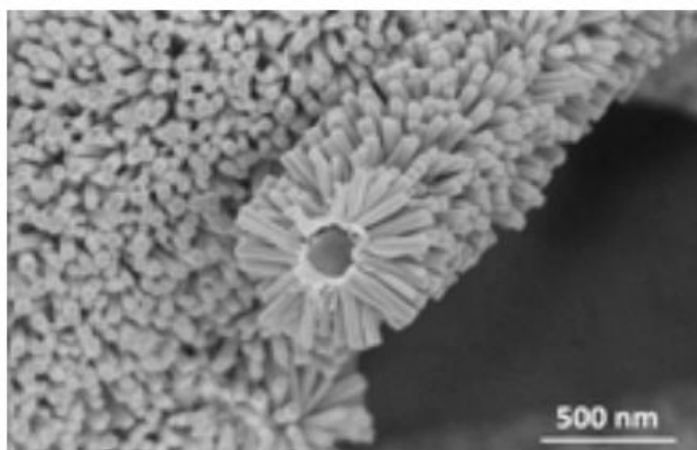
шығару үшін сүзу қадамы қажет. Осы себепті қолдау көрсетілетін наноматериалдарға қызығушылық артып келеді. Нанотекстуралы фотокатализаторлардың меншікті бетінің ауданының әсерін арттыруға ұмтылуда, олардың кеуектілердің бетінде синтезі мембраналар сияқты тірек суды тазарту немесе суды бөлу үшін қарастырылған. Қазіргі уақытта мембраналар негізінен фотокаталитикалық суды тазарту үшін зерттеледі. Филтрация мен фотокаталитикалық ыдыраудың қосарлы артықшылықтарын біріктіріп су ластаушы заттар (гибридті сүзу/фотокаталитикалық мембраналар). Тұрақты фотокаталитикалық мембраналарды бейорганикалық мембраналар арқылы алуға болады. Бейорганикалық мембраналардың негізгі артықшылықтары олардың жақсы химиялық және термиялық төзімділігі болып табылады. Бұл жоғары температуралы газ фазалық химиялық бу тұндыру (CVD) және гидротермиялық өсіру, содан кейін жоғары температурада жасыту сияқты фотокатализатор синтезі процестерінің кең панелін пайдалануға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, синтез әдістерінің осы түрлерін пайдалана отырып, жартылай өткізгіштердің көптеген әртүрлі фотокаталитикалық құрылымдарына қол жеткізуге болады: нанобөлшектер, наноөткізгіштер, нано-серіппелер немесе нано пленкалар. TiO_2 нано жолдарымен қапталған $Al_2O_3-ZrO_2$ композиттік мембранасының фотокаталитикалық сипаттамаларын көрсетті (2 а-сурет), золь-гель процесі, содан кейін жасыту кезеңі ($510^\circ C$).

Метилдің фотокаталитикалық ыдырау қисықтары қызғылт сары және метилен көк (2б - сурет) жасалған мембранадан тиімді фотокаталитикалық белсенділікті анық көрсетеді.



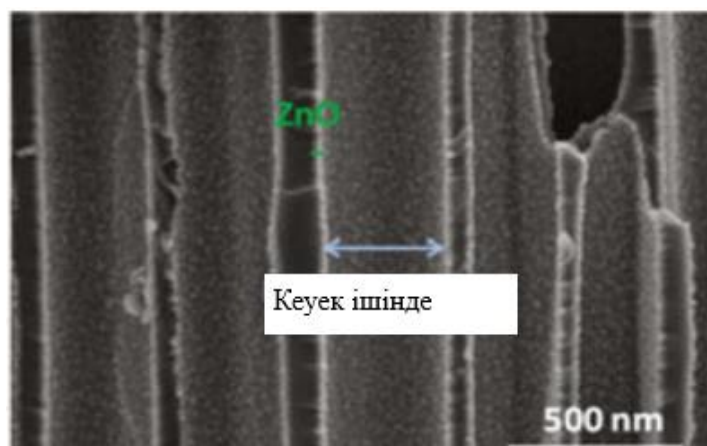
2 сурет- (а) $Al_2O_3-ZrO_2$ кеуегінің ішінде TiO_2 -мен қапталған композиттік мембрана нано-родтар. (б) Фотодеградация микро-арналы $Al_2O_3-ZrO_2$ -дегі метилен көк және метил қызғылт сары қисықтары композиттік мембранамен безендірілген TiO_2 нано-родтар.

Сондай-ақ ZnO негізіндегі фотокаталитикалық мембраналарды қамтамасыз етуге болады. Төмен температурада (90°C төмен) сольвотермиялық синтез арқылы шыны талшықты мембрананың ішінде ZnO наноөткізгіштерін өсірілді. Дегенмен, жақсырақ ZnO кристалдылығы жақсырақ фотокаталитикалық деградация қасиеттеріне шамамен 200–300°C жасыту процесінен кейін қол жеткізуге болады. Шыны талшықтардағы өсірілген ZnO нано сымдары 3суретте- көрсетілген.



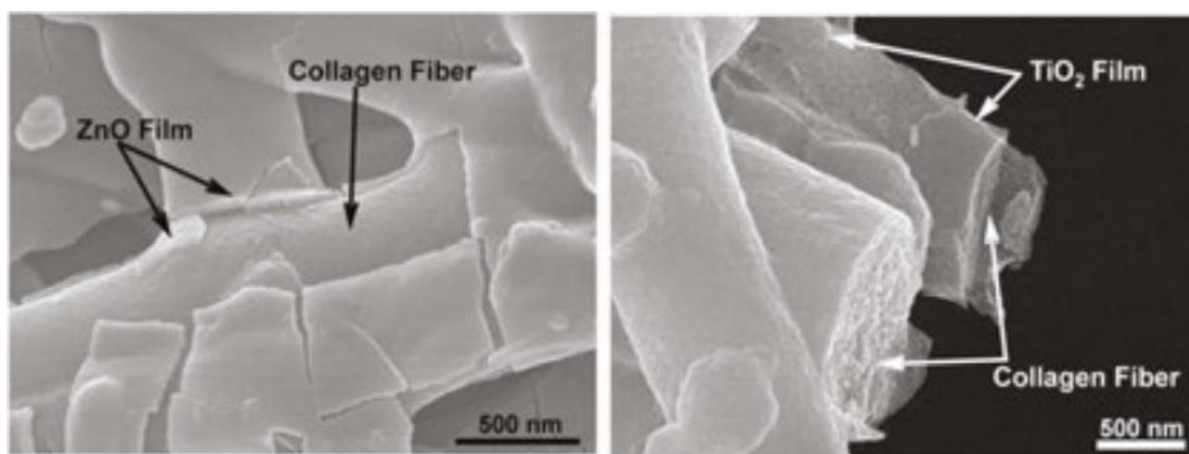
3 сурет - Макрокеуекті шыны талшықтар мембранасындағы шыны талшықтардың айналасында өсірілген ZnO нано сымдары.

Мембраналардағы кеуек өлшемі микрометрлік шкаладан төмен болғанда, бұл әдістердің бірі әсіресе фотокаталитикалық кеуекті мембраналарды өндіруге бейімделген: атомдық қабат тұндыру. АҚТ әдісі шын мәнінде кеуекті құрылымдағы конформды металл оксидінің нанопленкаларын өсіретін газ фазасының ең қолайлы әдісі болып табылады. 150°C және 250°C арасында АҚТ өсірілген ZnO нанопленкалары метилен көк ыдырауының жақсы фотокаталитикалық қасиеттерін көрсететінін айқындады. дәл сол үшін АҚТ жүзеге асыратын ZnO меншікті бетінің ауданы сұйық немесе бу фазасында өсірілген басқа ZnO құрылымдарына қарағанда белсендірек екенін атап өтейік. Басқа басылымда ZnO конформизмі анодты алюминий оксидінен (ААО) жасалған наноқұрылымды мембраналарға да қолданылады. 4-суретте ААО кеуектерінің диаметрі 200 нм ішінде өсірілген ZnO пленкасының көлденең қимасы көрсетілген. Кеуекті құрылымдағы біртекті пленканы анық байқаймыз.



4 сурет- Анодты алюминий оксиді мембранасында өсірілген ZnO нано пленкасының СЭМ суреті.

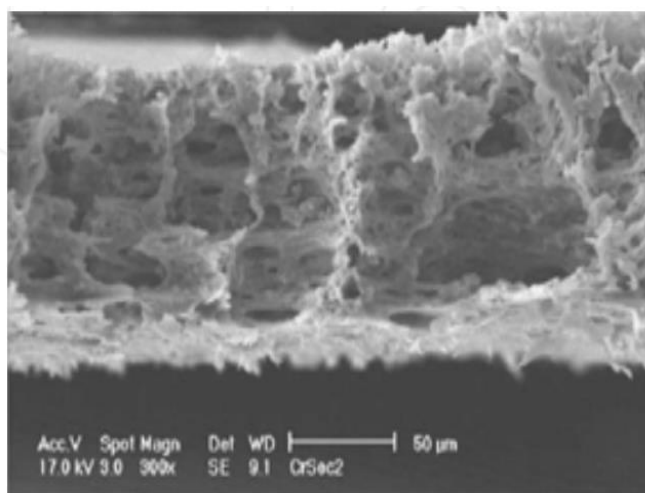
Ұқсас нәтижелер ZnO және TiO₂ нанофильмдерінің синтезін жүзеге асыруда алынды құс жұмыртқасының қабығының ішкі қабығынан алынған биоматрица мембраналарының ішінде (5 сурет). Олар ZnO және TiO₂ төмен температуралы синтезі (100°C) фотокаталитикалық белсенділік тұрғысынан ZnO негізіндегі материалдың тартымды болуына әкелетінін көрсетеді, ал жоғары синтез температурасында (275°C) TiO₂. Олардың негізінде материалдар көбірек көрінеді қызықты бактерицидтік фотокаталитикалық қасиеттер. Бұл нәтижелерді түсіндіруге болады төмен температурада алтыбұрышты ZnO кристалды құрылымының болуы қолайлы материалдағы электрондарды/тесіктерді тасымалдау. TiO₂ құрылымына ұқсас аморфты құрылым, өсірілген төмен температурада заряд тасымалдаушылардың диффузиясы үшін онша қолайлы емес.



5 сурет- Коллаген талшықтары мен ZnO (сол жақта) және TiO₂ композициялық мембранасының СЭМ суреті (оң жақта).

Гибридті сүзу фотокаталитикалық органикалық мембраналарды екі түрлі

әдіспен синтездеуге болады: фотокатализаторды мембранаға тұндыру немесе фотокатализаторды полимерге дисперсиялау. Органикалық мембраналарды TiO_2 нанобөлшектерімен функционализациялау TiO_2 прекурсорлық ерітіндісін қолдана отырып, *dir* жабу процесі арқылы жүзеге асырылуы мүмкін. Мұндай мембраналар жақсы бейімделген сияқты, өйткені олар жақсартылған гидрофильділікті көрсетеді- TiO_2 бөлшектерінің болуына байланысты апсе және фотокаталитикалық қасиеттері . Алайда, фотокатализге арналған жоғары TiO_2 Және ZnO Негізіндегі Материалдар:сүзу процесінен кейін мембранадан TiO_2 нанобөлшектерінің маңызды жоғалуын анықтады. Қоршаған ортаға зиян келтіруі мүмкін осы зиянды шығынды болдырмау үшін, екінші тәсіл фотокатализаторды полимерлі матрицада араластырудан тұрады. Мысал Ретінде, тұзаққа Түскен TiO_2 фазаны қолдана отырып, PVDF / SPES мембраналарындағы нанобөлшектер 6 суретте көрсетілгендей, жауын-шашынның түсу процесінен туындаған инверсия.



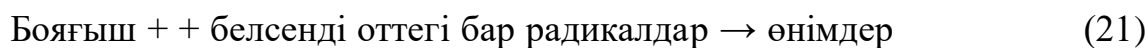
6 сурет- TiO_2 нанобөлшектері бар PVDF/SPS мембранасының СЭМ суреті.

Аралас фотокаталитикалық мембраналардың негізгі кемшілігі олардың қапталған мембраналармен салыстырғанда фотокаталитикалық көрсеткіштерінің шектеулілігі болып табылады, өйткені нанобөлшектер полимерлі матрицаға ендірілген. Нәтижесінде фотокатализаторлардың маңызды бөлігі өз үлесін қоспайды фотодеградация механизмдеріне: не ультракүлгін сәуле полимермен ұсталады, не фотогенерленген электрондар/тесіктер ластаушы заттардың түрлерімен байланыста реактивті бетке ауыса алмайды[5].

1.2.2 Беттік сенсбилизация және ZnO комплекс түзілуі.

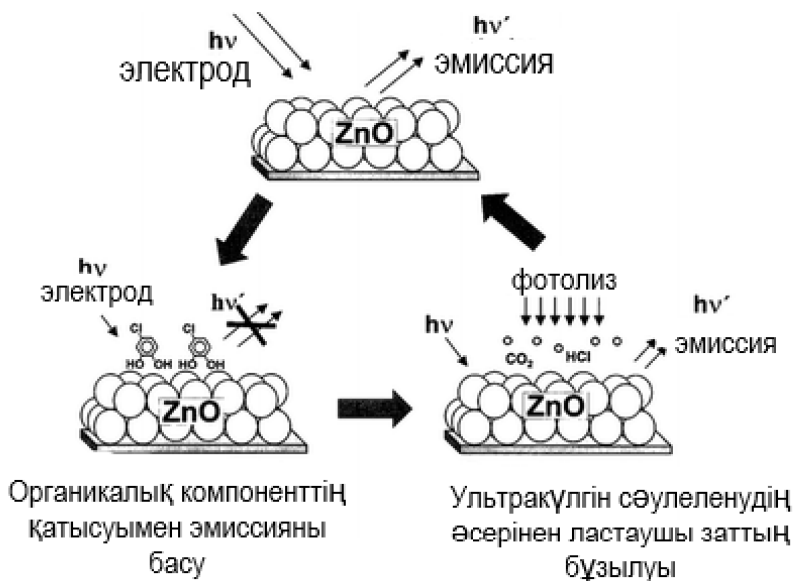
Беттік сенсбилизация және ZnO комплекс түзілуі Микро масштабты ZnO

ультракүлгін көрінетін диапазондағы Degussa P25-тен жылдамырақ кристалды күлгін (CV) , MB, қызғылт сары OG және MO сияқты бояғыштарды ыдыратады, бұл ZnO бояғыштарының фотосенсибилизациясы заряд тасымалдаушылардың жақсартылған бөлінуімен көрінетін жарыққа реакцияға ықпал ететінін көрсетеді. Қызған бояу молекуласы ZnO СВ электрондарын береді, ал бояғыштың өзі катион радикалына айналады. Енгізілген электрон ZnO бетіне адсорбцияланған диоксидпен әрекеттеседі, оттегінің бірқатар белсенді формаларының түзілуімен, олар бояғыш молекулаларымен кейінгі реакция кезінде деградацияға әкеледі.



Сонымен қатар, Degussa P25 аналогымен (0,0024%) салыстырғанда ZnO негізіндегі бояғыштармен сенсибилизацияланған күн батареялары үшін 0,23% электр энергиясын түрлендіру тиімділігі алынды. Бұл бояудың ыдырауын да, жаңартылатын энергия көзін алуды да бір уақытта жүзеге асыруға мүмкіндік беретін маңызды есеп. ZnO-ға сезімтал гетероагрегат (CoTPPS + TAPPI) ZnO-CoTPPS, ZnO-TAPPI және ZnO-мен салыстырғанда Родамин В (RhB)-ны көрінетін жарықта ыдырату үшін тиімді болып шықты. Оң зарядталған TAPPI {tetraakis (4-триметиламинофенил) порфирин} және теріс зарядталған CoTPPS {tetraakis (4-сульфонатофенил) кобальт (II)} порфирин (II) арасында молекулааралық электростатикалық тартылыс күшімен түзілген гетероагрегаттар композиттің сіңуін кеңейтеді. Порфирин мономерімен салыстырғанда кеңірек спектрлік диапазон. Суда еритін порфиринді қосу ZnO микроауыштарының гидрофильді сипатын күшейтеді, осылайша олардың сулы ерітіндідегі дисперсиясын жеңілдетеді. Сонымен қатар, гетероагрегаттардың тотығу-тотықсыздану потенциалдары ZnO энергия деңгейіне сәйкес келеді, қоздырылған порфирин күйінен ZnO СВ-ге электрондарды айдауды жеңілдетеді және тасымалдаушылардың рекомбинациясын басады. Сенсибилизация процесінде электрондардың тасымалдануы және олардың тотығу-тотықсыздану потенциалдарымен бірге сенсибилизатор мен ZnO арасындағы рекомбинация, электронды айдау кинетикасы анықталады. Camat және т.б. 4-хлорокатехин, катехол және 4-CP сияқты органикалық қосылыстардың ZnO сәулеленуінің салыстырмалы қарқындылығының төмендеуін бақылау арқылы "сезіну және ату" тәсілі туралы хабарлады. Бұл фенолдық қосылыстар фотогендік тесіктерді сіңіреді және эмиссиялық қасиеттерге жауап беретін заряд тасымалдаушылардың

рекомбинациясымен бәсекелеседі. 6 сурет (Сезіну және Ату) Бір қызығы, бастапқы сәулелену пленка ионсыздандырылған суға ұшырағаннан кейін қалпына келтірілді, бұл ZnO мен фенолдық қосылыстар арасындағы өзара әрекеттесу таза физикалық сіңіру екенін көрсетеді. Бұл қосылыстар үшін сәулеленуді басудың әртүрлі дәрежелері олардың адсорбциясындағы және ZnO бетіндегі тесіктерді сіңіру қабілетіндегі айырмашылықтарға байланысты. Фотокатализ кезінде шығарындылардың жоғарылауының эксперименттік көрінісі эмиссияның қалпына келуі тек сулы ерітіндідегі хош иісті аралық өнімдердің ыдырауымен байланысты екенін растайды. TiO₂-мен салыстырғанда, -Zn-O-Ph-Cl қосылымдары арқылы ZnO бетіндегі 4-CP беттік комплекс түзілуі фотошығарындыларды көрінетін диапазонға дейін кеңейтті және ыдырау жылдамдығын жеделдетті 4-CP. Фотолуминесценция (PL) зерттеулері көрінетін сәулеленудің аздап төмендеуін көрсетті, бұл беттік кешендер негізінен ақаулы аймақтарда (оттегі бос орындар) түзіледі, бұл ZnO фототұрақтылығын жақсартады. Бұл беттік кешен конденсация реакциясы нәтижесінде түзіледі:



7 сурет - Фотокатализдегі "сезіну және ату" тәсілінің иллюстрациясы

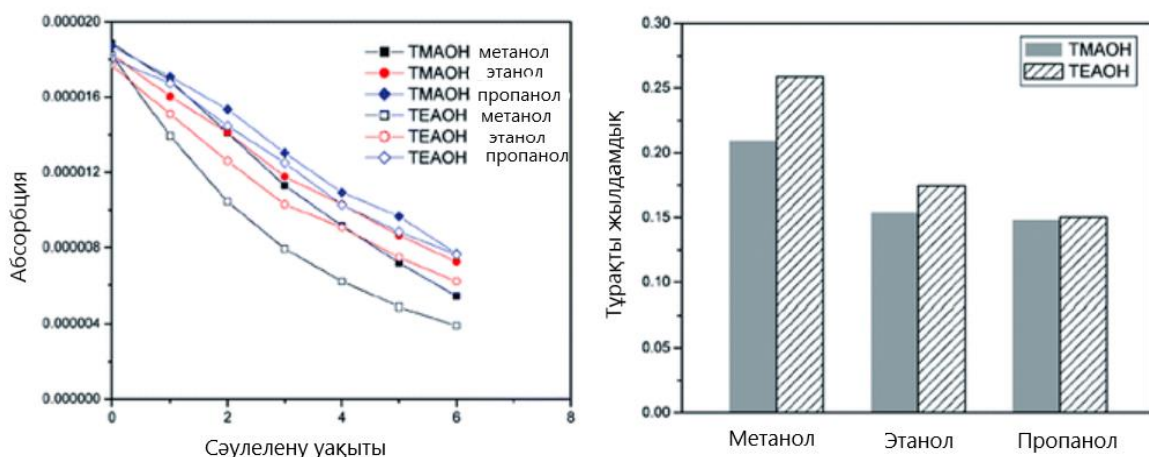
Бояғышпен сенсбилизациялаудың әдеттегі процесінен айырмашылығы, жоғарыда аталған беттік кешеннің көрінетін жарықпен сәулеленуі адсорбаттың негізгі күйінен ZnO СВ-ге лиганд арқылы металл зарядын тасымалдау процесіне электронды тікелей қоздырады, егер адсорбат орбитальдары мен Zn'd' орбитальдары арасында айтарлықтай электрондық байланыс бар. Дихлорофенол (DCP) және фенолдың комплекс түзілуі мен ыдырауының ұқсас жолдары көрінетін жарықта байқалды. Ацетат қабықшасындағы ZnO кристалдары (h-ZnO) рН 6 кезінде МО және MR

ыдырауына ықпал етеді, бірақ экстремалды рН мәндерінде коррозияға ұшырайды. Керісінше, Гексадециламин (НСА) /ТВРА (nh-ZnO) жабыны бар ZnO әлсіз тәуелділігін көрсетті ыдырау рН-ға және фотокоррозияға жоғары төзімділік, бұл оның гидрофобты табиғатымен түсіндірілді. Фосфон қышқылы ZnO бетімен екі/үш тісті геометрия арқылы тығыз байланысады, бір тісті пішін арқылы әлсіз бекітілген ацетат лигандынан айырмашылығы. Осылайша, бетінің жоғары тығыздығы НСА немесе ТВРА арқылы пассивтеніп, белсенділіктің төмендеуіне әкеледі деп күтілуде. Сонымен қатар, ұзын алкил тізбегі мақсатты молекулалардың адсорбциясына айтарлықтай кедергі жасай алады. Ыдырау кезінде түзілетін аралық өнімдер, h-zno.nh-ZnO бетінде айтарлықтай баяулады Коллоидты ZnO-ның әртүрлі күйдіру температураларында МО ыдырауына қатысты белсенділігі монодентат, бидентат және бос ацетат топтарына байланысты шама ретімен өзгерді: 150> 300> 500 ° С. тиісінше. Күйдіру температурасының жоғарылауымен ацетат тобы ыдырайды, бұл бөлшектердің мөлшерінің ұлғаюына және фотоактивтіліктің жоғалуына әкеледі. ZnO-ның Co(II) ацетатымен және триметилсиланолатпен модификациясы 4-NP ыдырауын тежеді. Бұл ақаулы аймақтарды (оттегі бос орындарын) жоюға байланысты болды. ZnO бетіндегі ақаулы орындар, бұл фотоактивтілік үшін өте маңызды болды. Бетті қолайлы реагентпен мұндай өзгерту ZnO тұрақтылығын айтарлықтай жақсартуы мүмкін [6].

1.2.2 Кристаллит өлшемдерінің әсері

Тетраэтиламмоний гидроксиді (ТЕАОН) және метанолды қолдану арқылы солвотермиялық әдіспен синтезделген ZnO тиімділігі (24 сағат ішінде 80 °С, содан кейін 400 °С 6 сағат күйдіру) этанол және пропанол еріткіштерін қолдану арқылы дайындалған үлгілермен салыстырғанда көрінетін жарық әсерінен RhV ыдырауына қарсы жоғары белсенділік көрсетті (2-сурет). ZnO кристаллиттерінің мөлшері еріткіштің көміртегі тізбегінің ұзындығының ұлғаюымен ұлғайды, бұл ZnO концентрациясының жоғарылауына әкелді. метанолдың (32), этанолдың (25) және пропанолдың (21) диэлектрлік өтімділігін қарастыру арқылы түсіндіруге болады. Тұтастай алғанда, диэлектрлік өтімділігі төмен еріткіштер тезірек және бақыланбайтын тұндыру кинетикасын тудыруы мүмкін, сонымен қатар мырыш тұздарының ерігіштігінің төмен болуына байланысты Zn²⁺ иондарының шамадан тыс қанығуына әкеледі. Бұл эмбриондардың пайда болуының қозғаушы күшін және ZnO нанобөлшектерінің өсуін қамтамасыз етеді, эмбриондардың пайда болу уақытын қысқартады және бөлшектердің тезірек өсуін қамтамасыз етеді. Метанолдағы еріткіштің көмегімен алынған кристаллиттердің кішірек мөлшері үлкен беттік ауданға және жолақ кванттауына әкеледі, бұл қоздырылған бояғыштан электрондарды ZnO СВ-ге айдауды жеңілдетеді.

Синтез кезінде Тетраметиламмоний гидроксиді (ТМАОН) ауыстырған кезде кристалдылық бетінің ауданын емес, фотокатализді анықтайтын шешуші фактор болып көрінеді. Белгілі бір өлшемді ZnO алу үшін МО-ның түссізденуі келесі ретпен орын алды: нанометр (50 нм) > субмикрон (200 нм) > микрон (1000 нм). Бұл тенденция келесі себептермен түсіндіріледі: (i) реакция ерітіндісіндегі көлемге дисперсті бөлшектердің саны артады, сондықтан фотондарды сіңіру қабілеті жақсарады; (ii) бетінің ұлғаюы катализатор бетіндегі бояу молекулаларының адсорбциясына ықпал етеді; (iii) экситон жұптарының өзара әрекеттесуі басылады. Бір қызығы, бөлшектерінің диаметрі 10 нм ZnO субмикрон өлшеміндегі аналогымен салыстырғанда төмен белсенділікті көрсетті. Додд және т.б.64 сонымен қатар оңтайлы ≈ 33 нм өлшемі гидроксил радикалдарының түзілуінің жоғарылауына әкелді, ал бөлшектердің мөлшерінің төмендеуі (≈ 28 нм) беттік рекомбинацияның жоғарылауы нәтижесінде бұл үрдісті төмендетті деп хабарлайды. кристаллиттің орташа мөлшері 100-ден 20 нм-ге дейін азайғандықтан фотоактивтілік 2-3 есе айтарлықтай өсті. Мырыш ацетатынан, мырыш нитратынан және мырыш сульфатынан тұндыру арқылы алынған ZnO цитрат әдісімен алынған үлгімен салыстырғанда RhB ыдырауында жоғары белсенділік көрсетті. Соңғы жағдайда органикалық қалдықтарды жою және ZnO кристалдануын индукциялау үшін 300°C (4 сағат) және 500°C (немесе 600°C , 2 сағат) екі сатылы термиялық өңдеу қажет болды, ал бірінші жағдайда бір сатылы күйдіру қажет болды. (500°C , 2 сағат) нитраттың немесе ацетаттың прекурсоры үшін және сульфат прекурсоры үшін 800°C . Цитрат әдісіндегі қосымша органикалық қалдықтар цитрат кешендерінің түзілуі нәтижесінде пайда болды. Керісінше, тұндыру әдісі фотокатализ үшін пайдалы ластаушы заттарсыз кристалдық бетті алуға мүмкіндік берді. Алынған прекурсорларға қатысты ZnO белсенділігі көмегімен цитрат әдісі келесі ретпен орындалды: мырыш ацетаты > мырыш нитраты > мырыш сульфаты, ал тұндыру арқылы алынған препараттар дерлік ұқсас белсенділікті көрсетті. Мырыш прекурсорының синтездеу әдісіне және антианионына байланысты өзгертін бетінің ауданы, агломерация және агломерация температурасы сияқты параметрлер ыдырау кинетикасына әсер еткен жоқ.

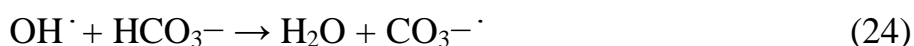
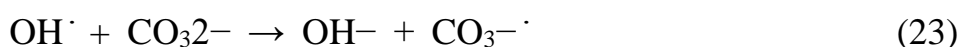


8 сурет - Өртүрлі еріткіштерді қолдану арқылы синтезделген ZnO үшін RhB ыдырау кинетикасы (сол жақта) және жылдамдық константалары (оң жақта)

Фотоактивтілік барлық жағдайларда бөлшектердің өлшемі азайған сайын монотонды түрде өспейді, ал өлшем мен каталитикалық тиімділік арасындағы байланыс тығыз. Жоғары өнімділікке қол жеткізу үшін беттік меншікті беттік ауданды, кристалдылықты және беттік көлемді заряд тасымалдаушылардың рекомбинация ықтималдығын теңестіру үшін дұрыс өлшем қажет [7].

1.2.4 Фотокаталитикалық ыдырау процесі

Аралас жарық көзі UV-A (315-400 нм) және UV-B (280-315 нм) әсерінен метамитрон гербицидінің фотокаталитикалық ыдырауы қышқыл рН (2,1–4) үшін тиімді болды, бірақ аниондармен тежелді. карбонат және сульфат, ал хлорид әлсіз әсер етті. Беткі аймақтар, катализатор мен субстрат арасындағы электрондарды адсорбциялау және тасымалдау үшін ZnO–metamitron интерфейсында қол жетімді, олар тотығуға өте төзімді аниондармен бітеліп қалды. Бұл тұндырылған аниондар мақсатты ластаушыға қатысты катализатордың бетін белсендіреді, сонымен қатар ерітіндідегі гидроксил радикалдарын сіңіреді. Алынған карбонатты немесе сульфатты радикалдар тотықтырғыш ретінде әрекет етсе де, гидроксил радикалдарымен салыстырғанда тотығу потенциалы төмен.

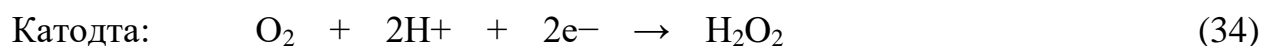
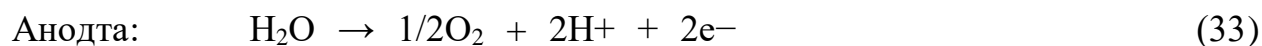




ZnO ауа ағынының жоғарылауының және реакция ортасындағы су мөлшерінің төмендеуінің әсерінен йодид ионын тиімді тотықтырды. Жоғары су мөлшері СВ электрондарын гидроксил радикалымен ұстау арқылы жанама рекомбинацияға ықпал етеді. Тесік адсорбцияланған йодид ионымен әрекеттесіп, йод атомын түзеді және одан әрі йодид иондарымен әрекеттесіп, I_2^- түзеді, содан кейін ол три-йодид пен йодид иондарын түзу үшін пропорционалды емес реакцияға түседі.



Фотосурет Electro Fenton процесін иммобилизацияланған ZnO-мен байланыстыру Na_2SO_4 электролитінің қатысуымен көміртекті нанотүтікшелер (CNT) -поли тетрафторэтилен катоды мен Pt парақ анодын қолданатын рН 3-тегі жеке процесспен салыстырғанда негізгі сары 28-ді түссіздендіру үшін тиімді болды. Бұл электрокатализден де, фото Фентон процесінен де гидроксил радикалдарының күшеюінің салдары.



UV-C қозу көзі H_2O_2 фотолизінен туындайтын гидроксил радикалының түзілуіне байланысты УК-В және УК-А-мен салыстырғанда фотоэлектрохимиялық ыдырау үшін күштірек екені анықталды. Ыдырау

механизмінің бастапқы сатысы бояғыштың гидроксилденуін қамтиды, бұл 1,2,3,3-тетраметилиндолин мен 4-метокси бензенаминге әкеледі, одан кейін қарапайым алифатты қышқылдардың түзілуіне әкелетін гидроксил радикалының кейінгі шабуылы[8].

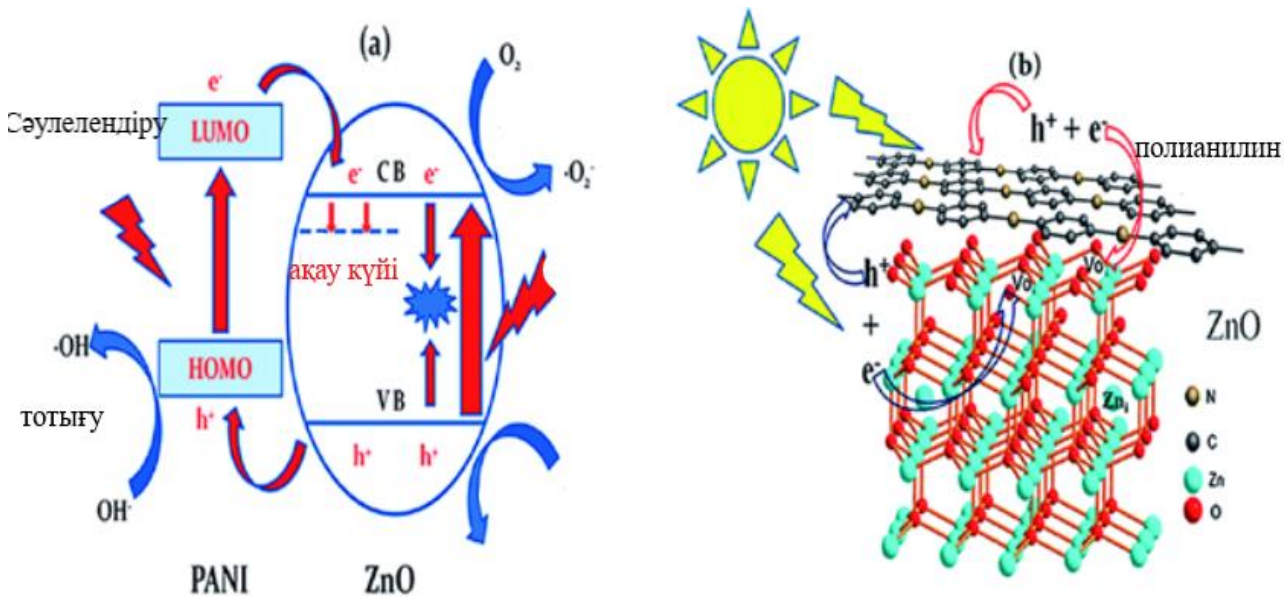
1.2.5 Фотокатализ дефектісі

Nafion мембраналарына енгізілген наноскопиялық ZnO пайдалану ZnO ұнтағымен салыстырғанда RhB жылдам ыдырауына әкелді. Бастапқыда Zn²⁺ ион алмасуын жеңілдету үшін таза нафион түнде мырыш нитратының сулы ерітіндісіне малынған. Содан кейін Zn²⁺-нафион гидроксил аниондарын енгізу үшін C₂H₅OH (ZNE) немесе NaOH (ZNA) сіндірілген. Алынған Zn(OH)₂ гидрофильді қуыстарда (кері мицеллалар) тұрақсыз, бұл оны ZnO түзу үшін дегидролиздейді немесе ол гидроксил анионымен әрекеттесіп, өсу бірліктерін [Zn(OH)₄]²⁻ түзеді, содан кейін оны полимерлейді, нәтижесінде ZnO ядролары пайда болады. ZNE ZNA-мен салыстырғанда тамаша белсенділік пен тамаша фототұрақтылық көрсетті, дегенмен екі үлгіде де салыстырмалы бөлшектер өлшемі, кристалдық құрылымы, морфологиясы және бетінің ауданы болды. PL оттегі ақауларының жоғары концентрациясын көрсетті, яғни. оттегі бос орындары кристалдардың жылдам өсуі нәтижесінде ZNE бар түйіршік аралық оттегі. У. Этанол мембраналық пленканы үлкейтіп, гидроксид иондарының өнуін жеңіл және біркелкі етті. Бұл модификацияланған ZnO он рет өңдеуден кейін де белсенділігін жоғалтқан жоқ. Фотореакциядан кейінгі ерітіндідегі Zn²⁺ иондарының концентрациясы ZnO~Nafion пленкасы үшін -0,0148 мг l-1 болды, ал коммерциялық ZnO үшін ол ~0,2318 мг l-1,82 болды. Бұл нафионды мембраналар жақсартылған химиялық тұрақтылыққа, ерекше механикалық беріктікке және жоғары оптикалық сапаға байланысты жартылай өткізгіш нанокристалдар үшін тамаша субстрат құрайды.

Металл оксиді нанобөлшектерін синтездеуге арналған Nafion-templating тәсілінің артықшылықтары мыналар болып табылады: ол ендірілген нанобөлшектердің агрегациясын және коррозиясын болдырмау үшін тұрақты матрицаны қамтамасыз етеді; ендірілген нанобөлшектерді пайдалану оңай және каталитикалық мақсатта қайта өңдеуге болады; (iii) Nafion мембранасы ультракүлгін көрінетін аймақта сіңіру тығыздығы төмен, ал олардың гидрофильді қуыстары мен арналары күшті адсорбциялық қабілетке ие. полярлық және тамаша ион алмасу қасиеттері Бұл қасиеттер материалдардың адсорбциялық қабілетін арттырады, катализатор бетін ластаушы заттармен байытуға әкеледі. ZnO бетінде дисперсті 1,0% мономолекулалық Полианилин (PANI) қабаттары арасындағы гибриді әсер фотокоррозияны тежеді, сонымен қатар ультракүлгін/көрінетін жарықта МБ ыдырау белсенділігін жақсартты. Ыдырау ZnO жүйесі үшін Этилендиаминететраацет қышқылы (EDTA) (тесік сіңіргіш) және ZnO-

Полианилин (PANI) жүйесі үшін EDTA немесе TBA (гидроксил радикалын сіңіргіш) көмегімен басылды. Бұл саңылаулардың бірінші жағдайда басым тотықтырғыш болғанын көрсетеді, ал тесіктер де, гидроксил радикалы да ультракүлгін сәулеледе екіншісінде фотокатализге ықпал етеді. Керісінше, гидроксил радикалдары негізінен көрінетін жарықтың әсерінен композиттің МБ ыдырауына қатысты. Ультракүлгін сәулеленудің әсерінен VB саңылаулары PANI Ең жоғары орналасқан молекулалық орбиталь (НОМО)-ға өтеді, содан кейін катализатордың бетіне қоныс аударады, осылайша ластаушы заттарды тікелей тотықтырады. Көрінетін жарықта PANI түскен фотондарды сіңіреді, ал қоздырылған электрон LUMO-дан ZnO СВ. PANI жабыны суық плазмамен өңдеу технологиясын қолдана отырып, әдейі ақаулар жасайды (яғни). оттегі бос орындары және аралық мырыш) және PANI–ZnO-ның MO және 4-CP ыдырауына қатысты белсенділігінің артуы Сонымен қатар, PANI ұзақ ультракүлгін сәулеленуден кейін де ZnO бетіндегі бұл ақауларды тиімді тұрақтандырды. Беткі оттегі бос орны зарядты рекомбинациялау процесін басу үшін ZnO СВ және LUMO PANI-дан электронды ұстайды (4-сурет). ZnO күйдіруінен алынған оттегі тапшылығы бар ZnO көрінетін жарықта дихлорофенол (DCP) ыдырауы үшін тиімді екені анықталды. Оттегі ақаулары O₂– ыдырауы кезінде пайда болады және әртүрлі температурада термиялық өңдеу арқылы түзетілді. Жоғары күйдіру температураларында (800 ° C, 2 сағат) оттегі тапшылығы бар бозғылт сары ZnO түсі ақ түске айналды. Дегенмен, аргон атмосферасындағы күйдіру көрінетін жарықтың жұтылу шегін сақтайды, өйткені оттегі бос орындары оттегінің жетіспеушілігінде қалады. Осы жоғары оттегі бос орындарымен байланысты қоспа күйлері делокализацияланады және VB жиегімен қабаттасады және бұл VB позициясын арттырады, бұл ZnO-ны көрінетін жарықты сіңіруде тиімдірек етеді. Оттегі тапшылығы бар ZnO фотокаталитикалық белсенділігі күйдіру температурасының 400-ден 800 ° C-қа дейін жоғарылауымен бірте-бірте төмендеді, бұл оттегі бос орындарының концентрациясына сәйкес келеді. Дегенмен, оттегінің өте төмен бос орындары оптикалық қасиеттерге әсер еткен жоқ. Керісінше, Zn(OH)₂. күйдіру арқылы алынған ZnO үшін оттегі тапшылығы байқалмады. Осылайша, ZnO-ның электрондық және оптикалық қасиеттері кристалдану кезінде пайда болатын ақаулардың сипаты мен концентрациясына өте тәуелді. ZnO негізіндегі фотокатализ үшін жоғары энергиялы толқын ұзындығында (254 нм) қозу фотолызді де, фотокатализді де тудырады. алайда, төмен энергия (340 нм) тек фотокатализді тудырады, себебі ол жолақ жұтылуымен тығыз байланысты. Бұл соңғы қозу көзімен беттік немесе жер бетіне жақын реакциялардың жоғарылауын және біріншісі кристалдық тордан оттегі алынып тасталатын және тотығу реакциясында қолданылатын MVK типті механизммен жұмыс істейтінін көрсетеді. Тәжірибелер сериясына сүйене отырып, әртүрлі қозу толқын ұзындығында әртүрлі ZnO қабықшалары үшін әртүрлі МБ ыдырау механизмдері әрекет ететінін хабарлады, ал екі ерекше механизм бәсекелеседі: кәдімгі

тотықтырғыш-тотықсыздандырғыш радикалдар және кристалдық оттегімен басқарылатын тотығу. Беттік фотокатализделген радикалдардың түзілуі оттегі көп ZnO-ның жоғары реттелген және кристалды морфологиясына тән болды. Дегенмен, оттегі арқылы тордың фотозаруы ақаулары көп аз тураланған және аморфты құрылымдар үшін маңызды болды. Толқын ұзындығы 254 нм болатын жоғары энергия тордан оттегін шығару үшін белсендіру энергетикалық кедергісін жеңуге мүмкіндік береді; Сонымен қатар, тор ақауларының көп саны белсендірудің жалпы энергиясын азайтады. Дегенмен, MVK типті механизм катализатордың бетін дезактивациялайды, осылайша тотығу-тотықсыздану реакцияларын басады. Фотокатализдегі ақаулардың нақты рөліне қатысты дауларға қарамастан, беттік ақаулар (күйлер) таяз ұстау аймақтары ретінде әрекет ететіні жалпы қабылданған, ал локализацияланған көлемдік ақаулар рекомбинация процесіне ықпал етеді. Жанама фотокатализдегі ақаулар фотокатализ жолдарын жүзеге асыру үшін өте маңызды, өйткені бұл ақаулар тек фотоактивтілікті модуляциялап қана қоймайды, бірақ олар бастапқы металл оксидтеріне де тән.



9 суретте - а- Ұсынылған фотокаталитикалық механизм; (b)- ZnO–PANI гибридинің атомдық деңгейдегі иллюстрациясы[9].

1.2.6 ZnO фотокаталитикалық белсенділікке морфологиялық тәуелділігі

ZnO-ның фотоактивтілігін одан әрі жақсартуға заряд тасымалдаушылардың тиімді тасымалдау жолдары үшін қолайлы геометриялық құрылымды қамтамасыз ету арқылы қол жеткізуге болады. ZnO өте күрделі және әртүрлі және қажетті құрылымға қол жеткізу үшін оңай

басқарылатын бай морфологияға ие, сонымен қатар бет пен көлемнің арақатынасын ұтымды бейімдеуге мүмкіндік береді. Бөлшектердің морфологиясын бақылау және бөлшектердің өлшемі мен пішінімен анықталатын ZnO бетінің сипаттамаларын түсіну мүмкіндігі наноөлшемді электронды құрылғыларды жасау үшін өте маңызды болуы мүмкін. Су ерітіндісіндегі металл оксидтерінің өсуіне температура, прекурсордың химиялық құрамы, хелаттандырушы агенттер, еріткіштер, прекурсор концентрациясы, минерализаторлар, бейорганикалық электролиттер, матрицалар және ерітіндінің рН сияқты айнымалы параметрлер әсер етеді. Zn(II) Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$ және $Zn(OH)_4^{2-}$ сулы ерітіндіде болады, сонымен қатар, олардың концентрацияларының арақатынасы реакция ортасының рН-ына байланысты. Жалпы алғанда, сілтілі жағдайларда $Zn(OH)_4^{2-}$ салыстырмалы түрде көп мөлшері ZnO өсу бірліктерін қалыптастыру үшін тұқым ретінде әрекет етеді.

ZnO табақшаларының фотокаталитикалық белсенділігі тәртіп бойынша резорцинол бөлінісі: сфералық үлгі > жалау тәрізді. Тәжірибелік үлгінің белсенділігі жоғары өмір сүру аймағын, шағын кристалдық өлшемдерді бөлуді және түзетуді қалыптастыруға сәйкес келеді. Тұқымға ұқсас морфологияның қосымша белсенділігі мырышпен терминацияланған {0001} және оксигенмен шектелген {000[1 макронмен біріктірілген]} полярлы бет жоғары қауіпсіз энергиямен. Қалай, smooth {1101} және {1010} фазалары PMS-ден Мицеллалардың критикалық концентрациясы (СМС) синтезіне көшу кезінде морфологияға жоғары серфинг күші бар. Бұл морфологиялар capping агентіне бағытталған, СМС синтез сатысынан (5-суретте көрсетілген) Triton X-100 байланысы. PMS ісінде ($2.1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), және ZnO нанофлейктерінің жоғары деңгейі жаңадан пайда болды. Бөлшектердің қалыптасуын, мономерлерді (агенттерді қамтамасыз ету) алдын ала анықталған кристаллографиялық жоспарларға және т.б. болашақ кинетикаға. Бұл, алдын ала анықталған диктор сияқты терең. Нанофлейктер - бұл олардың нано-скале күштеріне арналған агрегатталған дю. Алғашқы СМС-де ($3.2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), сфералық нанобөлшек NPs формациясына арналған сфералық мицеллалар. Сфералық қабықшалы гранулярлық бөліктерді, полярлық өрістерді бөлшектеу 7-де, бөлшектелген, бір бөліктердің агромерациясының төменгі жақындығы NPs-тің ұйымдастырылмаған ассемблыінің қалыптасуына әкеледі. Екінші СМС ($1,3 \times 10^{-3} \text{ моль L}^{-1}$) сфералық мицелледен тұқымға құрылымдық ауысуды білдіреді. ZnO өзін-өзі ұйымдастыруына ван дер Ваальс күштері мен электростатикалық интеракцияның ұжымдық қолдауы



10 сурет - Әртүрлі морфологиялары бар ZnO нанокұрылымдарының қалыптасу механизмі

Бүріккіш пиролиз (400 °C) арқылы FTO субстратында тұндырылған гүл тәрізді ZnO жұқа қабықшасы (қалыңдығы 160 нм) табиғи күн сәулесінің әсерінен толуол, Салицил қышқылы (SA) және 4-CP сияқты органикалық лаптаушы заттардың ыдырауы үшін фотоэлектрхимиялық белсенді болды. жер бетіндегі оттегі бос орындарының және жоғары бетінің ауданы. Мезокеуекті ZnO қымыздық қышқылын пайдаланып ерітіндіні жану жолы арқылы дайындалған, өйткені лимон қышқылы, декстроза, глицин, оксалил дигидразид және мочеви́на сияқты басқа отындармен дайындалған ZnO-мен салыстырғанда отын OG бояуының ыдырауы үшін жоғары белсенділікке ие болды. Пеш температурасы отындағы көміртегі атомдарының санына, сондай-ақ топтардың табиғатына байланысты 350–450 °C арасында өзгерді. Тотықтырғыш валенттілігінің редутор валенттілігіне қатынасының абсолютті мәні ретінде анықталған эквиваленттік қатынас (Φ) лимон қышқылы мен декстроза үшін <1 болды және глицин, қымыздық қышқылы және мочеви́на үшін бірліктен жоғары, оксалилдигидразидті отын үшін бірлікке тең. $\Phi < 1$ үшін кристаллит мөлшері төмен және жоғары деформациясы бар ZnO балқыған жануға байланысты алынды, ол <650 °C.101 жану температурасында пайда болады. Бұл ұсақ кристалдардың пайда болуына ықпал ететін кристалдың дұрыс емес өсуіне әкеледі. $\Phi \geq 1$ үшін жылудың максималды мөлшері өндіріледі, бұл кристалдың дұрыс өсуіне көмектеседі. ZnO морфологиясы лимон қышқылы, декстроза, глицин, оксалилдигидразид, қымыздық қышқылы және мочеви́на үшін агрегацияланған, біркелкі емес, сфералық, цилиндрлік және гүл тәрізді болды. Бұл зерттеуде катализатордың бетінің ауданы оның

белсенділігімен ешқандай байланысы болмады. Су аммиак астында желатинмен гидротермиялық жағдайларда (160 °C, 2 h) алынған NR-ден жиналған наножұлдыз ZnO MO деградациясына белсенді болды. Наностарлардың беті мен сыйымдылық аралықтары фотокаталитикалық реакциялар кезінде MO және гидроксил радикалдарының диффузиясы мен массасын тасымалдауға көбірек мүмкіндік берді. Алайда NaOH, этанедиамин, мочеви́на және НМТ көмегімен нанопарақтар (NS), микрородтар, микропарақтар және алтыбұрышты призмалар байқалды, тиісінше. Наностарларды алу үшін желатиннің оңтайлы мөлшері 0,02 г және жоғары мөлшері (0,036 г) жержаңғақ тәрізді құрылымдардың пайда болуына қолайлы екені анықталды. Желатиннің карбоксил топтары координация немесе электростатикалық әрекеттесу арқылы металл иондарымен байланысып, желатин–Zn (NH₃)₄²⁺ және желатин–Zn (OH)₄²⁻ сияқты кешендерді құрайды. Желатин биомолекулалары негізінен ерітіндідегі кездейсоқ катушкалар түрінде дисперсті және реакция жағдайында ZnO NP пішінін бейімдеу үшін жұмсақ биотемплаттар ретінде әрекет етеді. Жоғарыда аталған кешендерден түзілген ZnO ядролары бос кеңістікте өседі және бағдар мен туралау арқылы біріктіріледі. бастапқы кезеңдерінде NR түзетін бос энергия. Содан кейін, желатин ZnO NR өсуін шектейді және Оствальд пісу процесі арқылы оларды жұлдыз тәрізді морфологияларға айналдырады. ZnO NF (78 нм) көрінетін жарық кезінде ZnO NP (30 нм) салыстырғанда RhB, Amido Black 10B және Acid Fuchsin деградациясы үшін белсенді болды, дегенмен соңғысының бөлшек өлшемі кішірек болды. Наноталшықтардың кеуекті құрылымы катализатор мен бояғыш молекулалары арасындағы жанасу бетінің аймақтарын жақсартты, ерітіндідегі NP агрегациясы оның тиімділігін төмендетсе. ZnO тетрапод (TP) NP-мен салыстырғанда MO, Acid Orange 7, MB және Родамин (R6G) деградациясының жоғары тиімділігін көрсетті, дегенмен TP құрылымы үшін гидроксил радикалдарының төмен концентрациясы мен реактивті оттегі радикалы байқалды. Радиативті емес ақаулардың төмен концентрациясына байланысты фотолюминесценция (PL) ыдырауы TP үшін ең ұзақ болды, ал люминесценцияның жылдам ыдырауы жер бетіндегі ақаулардағы/тазалықтардағы радиациялық емес сөндіруге жататын шағын өлшемді NP үшін байқалды. Басқа зерттеуде ZnO TP-нің бетінің мол күйлері мен жоғары беттік-көлемдік қатынасы олардың RhB деградациясы үшін жоғары белсенділікті көрсетуіне ықпал етті. EDS TP құрылымындағы оттегі тапшылығын растады (Zn және O атомдық қатынасы 51,2 [жұқа кеңістік (1/6-эм)]: [жұқа кеңістік (1/6-эм)]^{48,8}), олар кейін реактивті электрон ретінде қызмет етеді. түсіру орталықтары. PL және фотосезімталдық өлшемдері беттік күйлердің жоғары тығыздығын анықтады, бұл фотокаталитикалық және құрылғыны жасау үшін пайдалы болар еді. ZnO TP фотоактивтілігі MO деградациясына қарай дұрыс емес пішінді ZnO NP-ден асып түсті, бұл олардың фотокаталитикалық реакциялар кезінде агрегацияға қарсы тұратын 3D тармақталған морфологиясына жатады. Геометриялық тұрғыдан алғанда,

тетрапод (TP) нанокұрылымдары, MO деградациясына, 3d желілеріне жиналғандар жарық көзінен фотондардың максималды санын жинау үшін тамаша үміткерлер ретінде әрекет ете алады. Реакция ерітіндісінде TP барлық жанасатын беттерді қамтамасыз етеді, бұл олардың бірегей құрылымының арқасында тығыз агломерацияға қарсы кеңістіктік стеарикалық әсерге әкеледі, олардың бір орталықтан өсетін төрт қолы және әрекеттесуші заттар мен өнімдердің диффузиясының көптеген жолдары. Мырыш фольгасында синтезделген жоғары бағытталған ZnO NRA титан субстратында өсірілген ZnO NR-мен салыстырғанда 4-CP деградациясы үшін ең жақсы белсенділікті көрсетті. Көлденең қимадағы SEM бақылауы әдеттегі ұзындығы шамамен 500 нм болатын шыбықтар бір-бірінен жақсы бөлінгенін, бірақ тығыз тураланғанын және субстратқа перпендикуляр с осінің бойында артықшылықты өсу орын алатынын көрсетті. Керісінше, алтыбұрышты өзектер Ti-фольга өсірілген ZnO үшін ретсіз түрде оралған. Бұл зерттеуде мырыш фольгасы мырыш ионының көзі ретінде де, NRA-ның тікелей өсуі үшін субстрат ретінде де пайдаланылды. Жақсы тураланған NR-лердің бірегей бет ерекшеліктері және NRA-дағы полярлы- $\{0001\}$ қырларының артық көрінісі фотокатализ үшін ең белсенді орындар ретінде қызмет етеді. Сонымен қатар, NRA бесінші жүгіруден кейін де аз шығынмен керемет белсенділікті көрсетті. морфологиядағы өзгерістер. Мұндай 1D материалда фазааралық зарядтың күшейтілген тасымалдануына қол жеткізуге болады, өйткені тасымалдаушылардың делокализациясы олардың кристалдың бүкіл ұзындығы бойынша аз кедергісі бар еркін қозғалысына байланысты артады. Осылайша, бетті ұстау күйлерінің пайда болуы азаяды және зарядтың тиімдірек бөлінуі қамтамасыз етіледі [10].

1.3 Легіріленген ZnO ұнтағының фотокаталитикалық белсенділігі

Жартылай өткізгіштердің әртүрлі тыйым салынған аймақтармен электронды әрекеттесуі гетеройысулар түзе отырып, жеке наноматериалдарда кездеспейтін наноөлшемдегі фазааралық әрекеттесу нәтижесінде пайда болатын бірегей қасиеттеріне байланысты зерттеудің негізгі бағытына айналды. Қатты фазааралық құрылым негізгі фактор болып табылады. олардың гетерокұрылымындағы әртүрлі жартылай өткізгіштер арасындағы зарядты тасымалдау әрекетін және, демек, олардың фотокаталитикалық белсенділігін белгілеу. Кеңінен танылған, тасымалдаушылардың қызмет ету мерзімін ұлғайту және мақсатты субстраттарға фазалық зарядты тасымалдауды жақсарту осындай гетерокұрылымдардың көмегімен қол жеткізуге болады, яғни. Гетеройысу немесе аймақтардың шахмат үлгісіндегі орын ауыстыруы арасындағы интерфейсті қалыптастыру арқылы. Бұл жақсарту аймақтардың иілуінен және композиттегі электрондар мен тесіктердің векторлық тасымалдануынан туындайтын өткелдерге салынған электрлік интерфейс

өрісімен байланысты. Таза ZnO ақауларға бай химиялық құрамға ие болса да, оның басқа нанофазалық материалдармен будандастыруы үлкен қызығушылық тудырады, өйткені бұл ZnO-ның кейбір ішкі ақауларын жеңу және оны әртүрлі салаларда қолдануды кеңейту үшін оған жаңа физика-химиялық және оптоэлектрондық қасиеттер беру үшін пайдалы [11].

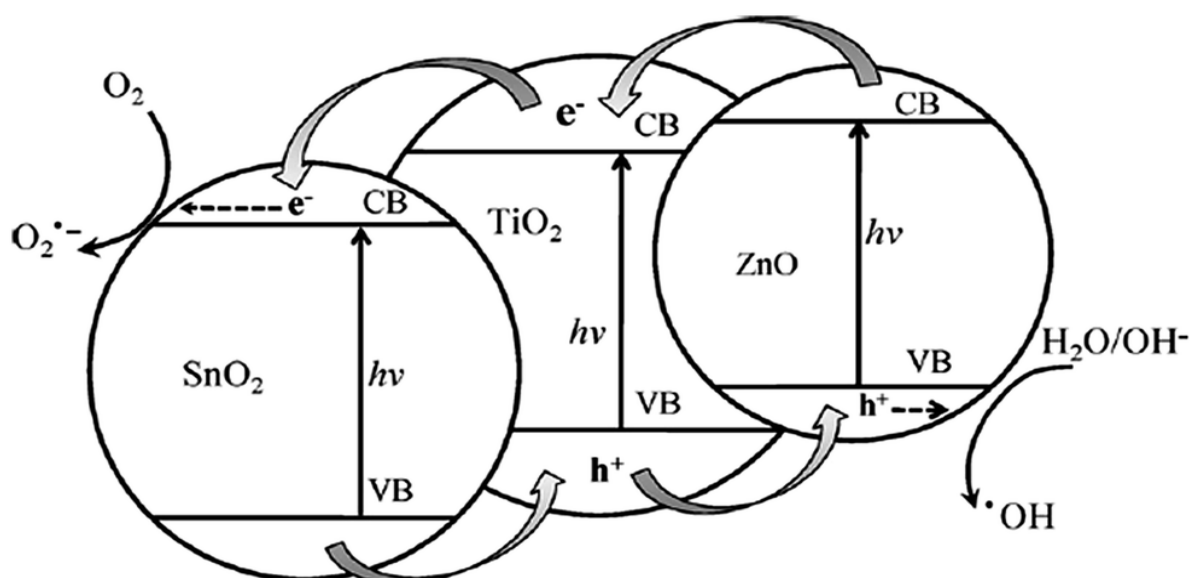
1.3.1 ZnO–TiO₂ фотокаталитикалық белсенділігі.

Фотокуррент генерациясы және MB бөлінуі ZnO NRs–TiO₂ композитіне (2[thin space (1/6-em)] Zn/Ti molar ratio) бағытталған]: [thin space (1/6-em)]1) under UV-vis illumination, үлкен жер бедері сияқты, максималды жеңіл жүруді қамтамасыз ететін және электронды көлік тәжірибелерімен қамтамасыз етілген аймақ. ZnO NR-де титания NPs депозициясы; беттік рекомбинация орталықтары және ZnO NRs қауіпсіздігінен радикалды энергия тасымалдаушысы ретінде әрекет ету. Alternat, electron transport, бір кристаллина ZnO NR, бұл кең таралған магистр және рельефті түзетумен қамтамасыз етілген. TiO₂ NPs және ZnO NRs операциялық қозғалыспен және тасымалдаумен байланысты, бұл беттік мемлекеттердің жоғары шоғырлануына берілген. ZnO-дағы титанияның диверсиясы және фотокоррозияның жойылуы. Бір кристалл TP-де, ZnO ретінде жинақталған, генолдың бөлінуін күшейту дәрежесі жоқ. Эксагональды ZnO-ның {a} және 'b' мәндері бар анатазаның '101' кристалдық жоспарын біріктіріңіз, эпитаксиалды өсу механизміне қарсы мүмкіндіктер. Жоғары кристалды ZnO–TiO₂ жеке басын тікелей араластыру арқылы алдын ала анықталған(50д.).

Ti/(Ti + Zn) пайдасына қайта құру күшінің сызықтық тенденциясымен ерекшеленетін әрекет, 75% кеуекті кристалдану жағдайында дамыды. Бұл әрекет 5–10 жылға дейінгі аралықтағы дағдарыстармен бірге деградация дәрежесінде біріктірілді. Диверсификацияланған сызықтық зерттеулер жүргізілді: Сонымен қатар, жоғарыда аталған композитті 7–28% NH₃ атмосферасымен (24 сағ, бөлме температурасы) өңдеу және 500–700 °C температурада 2 сағ күйдіру де кристалдануды жақсартты және анатазаны рутилдік фазалық ауысуға ықпал етті, нәтижесінде фотоактивтілікті арттырды. NH₃ өңделген композит үшін 700 °C деңгейінде басым алтыбұрышты ZnTiO₃ байқалды, өңделмеген композит үшін текше және алтыбұрышты ZnTiO₃ фазалары түзілгенімен. Дегенмен, солдың in situ араласуы, содан кейін кальцинация арқылы дайындалған нашар кристалданған композит өте төмен белсенділікті көрсетті. Біртекті бөлінген ашық кеуектілігі бар ZnO–TiO₂ макрокеуекті қалың қабықшалары MO. деградациясына уәде берді. Макрокеуекті арналар мезокеуекті желіге фотон энергиясын тарату үшін жарық беру жолдарын жақсарту арқылы жарық жинау қабілетін жақсартады. Мұндай құрылым-құрылымдық орналасу молекулалық тасымалдауды басқаруды

қолдайды және инертті шөгінділер арқылы катализатордың деактивациясын болдырмайды. Осылайша, макро-/мезо-кеуекті құрылымдар молекулалар үшін оңай қол жетімді кеуекті қабырғаларды ұсынады, сонымен қатар монолитті материалдағы қысымның төмендеуін азайтады. Дегенмен, композиттік белсенділік таза TiO_2 -ге қарағанда төмен болды, бұл ZnO -ның болуы табылғанын көрсетеді. композиттік белсенділікке кедергі келтіреді. TiO_2 бөлшектері ZnO пленкасымен қоршалған деп ұсынылды, ал оптикалық қозу ZnO пленкасында электрондардың жинақталуына әкеледі, ал саңылаулар бөлшектермен шектеледі, бұл ыдырау үшін қол жетімді учаскелердің санын азайтады. Сульфатталған ZnO-TiO_2 модификацияланған сологель жолы және кальцинация ($550\text{ }^\circ\text{C}$,) арқылы алынған, 4 h) лимон қышқылын мырыш сульфаты бар күрделі реагент ретінде пайдалану мырыш хлориді мен мырыш нитратының прекурсорларымен дайындалған композитпен салыстырғанда МО ыдырауы үшін жоғары өнімділікті көрсетті, бұл сульфат тобының жоғары белсенділікке қол жеткізудегі рөлін көрсетеді. Сонымен қатар, сульфат тобы анатаза фазасын композиттегі жоғары күйдіру температурасында да тежеді. Сульфатталған ZnO-TiO_2 суперқышқылдық мінез-құлықты көрсетті, бұл СВ электрондарының бетіне ауысуын қолдайды, нәтижесінде заряд тасымалдаушысының тиімді бөлінуі пайда болды. Сульфат топтарының жойылуына байланысты сумен жуудан кейін белсенділік төмендеді, сонымен қатар $700\text{ }^\circ\text{C}$ (4 h) күйдіру кезінде сульфат тобының ыдырауына байланысты, рутил құрамының жоғарылауы және таза емес ZnTiO_3 түзілуі. Таспаны құю және ламинациялау процесі, содан кейін кальцинация ($600\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h) арқылы жасалған өзін-өзі қолдайтын $\text{ZnO}^\circ\text{TiO}_2$ Remazol Brilliant Red F3B деградациясының жоғары белсенділігін көрсетті. Бұл температурада ZnO және TiO_2 арасындағы диффузия екілік қосылыстардың пайда болуына және тиімді фотокатализді қолдайтын бөлшектердің іріленуіне айтарлықтай кедергі жасайды. $226\text{ Zn}_2\text{TiO}_4$ және $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ сияқты белсенді емес фазалардың түзілуі жоғары кальцинация температурасында ($650\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$) композиттің белсенділігін төмендетеді. $\text{Sn}(\text{Zn})/\text{Ti}$ молярлық қатынасы 0,05 және $500\text{ }^\circ\text{C}$ (3 h) күйдірілген МО ыдырауы үшін ультракүлгін/көрінетін жарық кезінде қатты күй реакциясы нәтижесінде алынған композитпен салыстырғанда тиімдірек болды. XPS Ti^{3+} түрлерінің түзілуін анықтады, бұл сольогель композитінде көптеген оттегі бос орындарының болуы. TiO_2 композиттік интерфейсте “staggered” типті-II гетеройысуын беретін ZnO және SnO_2 арасында орналасқан СВ жиегі бар. Жарықпен жарықтандыру кезінде электрон ZnO -дан TiO_2 -ге SnO_2 -ге ауысады, ал тесік зарядтың бөлінуін қамтамасыз ету үшін қарама-қарсы бағытта қозғалады (5-сурет). Жоғары $\text{Sn}(\text{Zn})/\text{Ti}$ молярлық қатынасы белсенділікті төмендетеді. Басқа зерттеуде $\text{ZnO-TiO}_2\text{-SnO}_2$ (4[жұқа кеңістік (1/6-эм)]:[жұқа кеңістік (1/6-эм)]1[жұқа кеңістік (1/6-эм)]:[жұқа кеңістік (1/6-эм)]1) қатты күй реакциясы арқылы синтезделген ($500\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h-де есептелген) TiO_2 және SnO_2 -мен салыстырғанда МО ыдырауы үшін өте белсенді болды, бірақ ZnO бұл жағдай трикомпонентті

жүйеде аз белсенді SnO₂-мен байланысты жоғары белсенді ZnO болуы. Zn₂TiO₄ және Zn₂SnO₄ полиморфтарының фотоинактивті кері шпинельінің ядролануына байланысты кальцинация температурасының жоғарылауымен (≥ 700 °C) белсенділік төмендеді, және ол 1300 °C (42 h) температурада термиялық өңдеуден кейін толығымен инертті болды, өйткені барлық оксидтер Zn₂Ti_{0.5}Sn_{0.5}O₄. қатты ерітіндісін түзу үшін әрекет етті ZnO нано түтік (NT) массивтерінің фотокаталитикалық белсенділігі-TiO₂-xNy және ZnO қуыс сферасы-TiO₂ NO_x ыдырауына қарай төмендеді. қозу көзінің сәуле шығару толқын ұзындығының ұлғаюымен. Векторлық электрондардың тасымалдануы ZnO CB-ден TiO₂-xNy (немесе TiO₂) CB-ге өтеді, ал зарядтың бөлінуін жеңілдету үшін тесік қарама-қарсы бағытта тасымалданады. Сонымен қатар, Ti₅O₉ жасаған қосымша энергия деңгейі қозған электрондарды байланыстырады, сонымен қатар энергиясы төмен жарықпен экситонның түзілуіне мүмкіндік береді.



11 суретте - Үш компонентті SnO₂-TiO₂-ZnO жүйесінің энергетикалық жолақ құрылымы және электронды саңылауларды бөлу процесі

ZnO-TiO₂ артықшылығы ZnO жоғары сіңіру қабілетінен және TiO₂ жақсы тұрақтылығынан туындайды. Бұл жүйеде түзілген үш екілік қосылыстар: Zn₂TiO₄ (кубтық), ZnTiO₃ (кубтық немесе алтыбұрышты) және Zn₂Ti₃O₈ (кубтық), және осы қатты қосылыстардың кез келгені күйдіру ортасына байланысты қатты күй реакциясы арқылы ядролануы мүмкін, ал ZnO және TiO₂ кристалдық құрылымы олардың салыстырмалы мазмұнымен бірге. Құрылымдық ұқсастық нәтижесінде Zn₂Ti₃O₈ және ZnTiO₃ сәйкесінше анатаза және рутилмен түзілді. ZnTiO₃ және Zn₂Ti₃O₈ екеуі де 900 °C төмен тұрақты фазалар, ал Zn₂TiO₄ осы температурадан ең тұрақты. Шындығында, Zn₂Ti₃O₈ тордағы Ti иондарының болмауына байланысты Zn₂TiO₄ кері шпинель

құрылымының ақаулық түрі екені белгілі[12].

1.3.2 Металл иондары қосылған ZnO фотокаталитикалық белсенділігі

Металл оксидтерін (TiO₂ немесе ZnO) бөгде иондармен (қоспалармен) легирлеу бастапқыда тордағы негізгі металл иондарының координациялық ортасын өзгертеді, сонымен қатар тыйым салынған аймақтарға электронды энергияның локализацияланған деңгейлерін енгізу арқылы электронды аймақтың құрылымын өзгертеді. Біріншісі ақаулардың бастапқы құрылымын өзгертеді және осылайша заряд тасымалдаушылардың қозғалғыштығына әсер етеді, ал екіншісі түскен фотондарды тиімдірек басқаруға мүмкіндік береді. VB үстінде немесе CB астында орналасқан қоспа деңгейі, ол фотогенді заряд тасымалдаушыларды бір сәтке түсіреді, осылайша олардың тотығу-тотықсыздану процестеріне әсер етеді[13].

1.3.3 Сілтілік металл иондарымен легирлеу

Li (10%)–ZnO Na–ZnO және K–ZnO-мен салыстырғанда көрінетін жарықта 4-NP ыдырауында белсендірек болды, бұл ең алдымен Li⁺ иондарының электрондарды ұстау қабілетіне, шағын кристаллит өлшеміне және бетінің жоғары кедір-бұдырлығына байланысты. Тыйым салынған аймақтың кеңеюі және заряд тасымалдаушылардың тиімді тасымалдау процесі Mg (0,1%) белсенділігіне жауапты факторлар ретінде анықталды)–ZnO тотығуға қатысты күн сәулесінің әсерінен. MB. деградациясы Mg²⁺ легирлеуіне байланысты оптикалық диапазондағы жолақ энергиясының жоғарылауы оттегі бос орындарынан түзілген электрондардан туындаған Моссавир Бурштейн эффектісіне жатқызылды. Zn²⁺-ді Mg²⁺-ге ауыстыру иесі (Zn) мен қонақ (Mg) арасындағы электртерістілік пен иондық радиустағы айырмашылықтарға байланысты оттегі бос орындарының түзілуін және электрон концентрациясын арттырады. Бұл тасымалдаушы тығыздығының жоғарылауы Ферми деңгейін азғындалған жартылай өткізгіштің CB деңгейіне дейін арттырады, бұл жолақ саңылауының кеңеюіне әкеледі. Рекомбинация орталықтары Mg²⁺ + (0,2%) жоғары мазмұнда кристалданған текше MgO болды. Өтпелі металл иондарымен легирлеу. Zr 4 + (1,5 масс.%) легирлеуіне байланысты ZnO ақауларының концентрациясының жоғарылауы резорциннің тезірек ыдырауына әкелді. Кристаллиттің шағын мөлшері заряд тасымалдаушыларды көлемнен бетке жылжыту үшін диффузиялық жолдың ұзындығын азайтады, ал өлшемді кванттау. жолақ заряд тасымалдаушылардың тотығу-тотықсыздану потенциалын арттырады. Дегенмен, толық минералдану 254 нм емес, 365 нм қозу көзінде ғана байқалды. Ультракүлгін жарықпен фотолиз көрсетті, көрсетті, ыдырау процесінде түзілетін аралық өнімдер 254

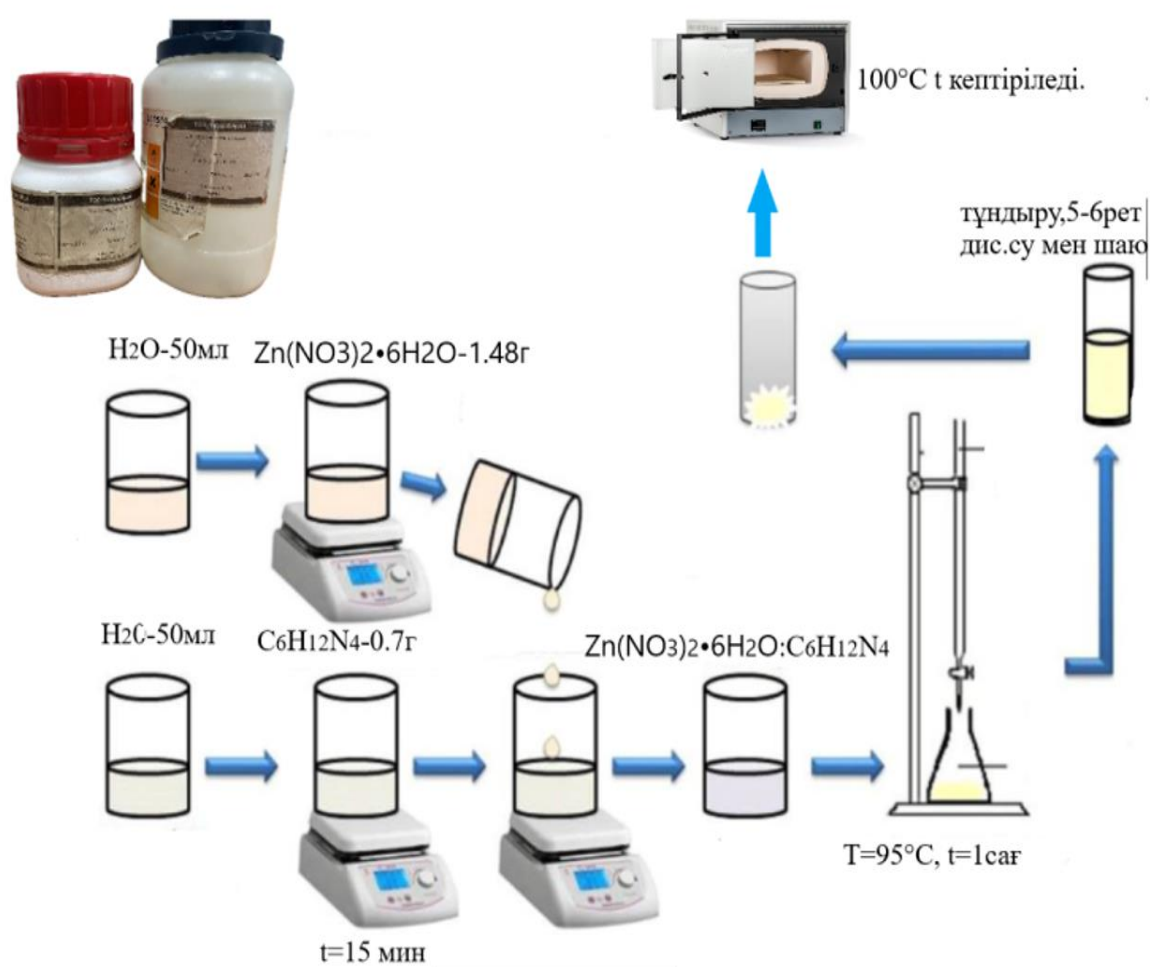
нм-де жарық энергиясын айтарлықтай сіңіреді, осылайша ZnO бетінен фотондарды алып тастайды. Резорцин 365 нм толқын ұзындығында жарықты сіңірмейтіндіктен, Zr-ZnO жарығын толық сіңіру ерітіндіде белсенді бос радикалдардың пайда болуына ықпал етеді, бұл толық минералдануға әкеледі. Ta5 + көзі ретінде суда еритін пероксо-цитратантал кешендерін пайдалана отырып, модификацияланған Печини типті әдіспен ZnO-ға Ta5 + легирлеуі кристалдылық, беттік гидроксил топтары және меншікті бетінің ауданы арасындағы бәсекелестік ымыраға байланысты көрінетін жарық әсерінен МБ ыдырауына оң әсер етті. Тиімділікті арттыруда кристалдылық басқа екі фактордан басым болуы керек деп болжанған. Та белсенділігі (1 моль.%)–ZnO әртүрлі күйдіру температураларында келесі ретті болды: 700 > 800 > 900 > 600 > 500 ° C. Күйдіру температурасы жоғарылаған сайын беттік гидроксил топтары мен бетінің ауданын жоғалту арқылы кристалдылық жақсарады. Бояғыш ерітіндісінің рН 5-тен 8-ге дейін өзгерген кезде ыдырау жылдамдығы екі есе артады, бірақ жоғары рН мәндерінде төмендейді. Катиондық МБ мен беттік теріс зарядталған Та–ZnO арасындағы тиімді адсорбциямен біріктірілген гидроксилденудің жоғары дәрежесі рН 8 кезінде жалпы тиімділікке ықпал етеді. МБ адсорбциясы рН > 8 кезінде айтарлықтай жақсарғанымен, гидроксил топтарының тығыздығы төмендеді және катализатор бетіндегі гидроксилдену алшақтығы белсенділікті басады. Легіргіш қоспаның құрамына байланысты ыдырау жылдамдығы келесі ретпен өзгерді: 1 > 1,5 > 0,5 > 2,0 > 3,0 моль.% Бөлшектердің мөлшері ұлғайды, бұл легирленген қоспа концентрациясының жоғарылауымен (>1 моль.%) бетінің ауданын жоғалтуға әкелді, ал өте жоғары Та құрамында орторомбты ZnTa2O65+ (4 моль %) пайда болды. Та5 +-ді негізгі Zn2 +-ге ауыстыру тыйым салынған аймақта аралық электронды деңгейді құрайтын, көрінетін жарықтың жұтылуын қамтамасыз ететін, сондай-ақ тасымалдаушылардың рекомбинациясын болдырмайтын мырыш пен оттегі бос орындары сияқты ақаулардың пайда болуына әкелді [14-20].

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Гидротермалды синтездеу әдісі

Менің тәжірибелік жұмысымда фотокатализдік белсенділікті анықтау үшін екі түрлі әдіспен мырыш оксиді (ZnO) наноұнтақтары алынды. Бірінші әдіс гидротермалды синтездеу әдісі арқылы мырыш оксидінің наноұнтақтарын алу болды. Ерітіндіден тұндырып алу әдісін екінші әдісте пайдаландым.

Бірінші әдісте ZnO наноұнтақтарын алу үшін синтездеудің гидротермалды әдісін қолдандым. Гидротермалды синтездеу әдісінің схемасы 12-суретте көрсетілді.



12 суретте - Гидротермалды синтездеу әдісінің схемасы.

Ең алдымен қажетті реагенттерді және дистелденген суды дайындап аламыз. Мырыш нитраты гексагидратын ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$):50 мМ және уротропин ($C_6H_{12}N_4$):50 мМ. $M(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) = 0,1486$ г, $M(C_6H_{12}N_4) = 0,7$ г.

Дистелденген 50 мМ суға мырыш нитраты гексагидратын және уротропинді салып екі бөлек суда магнитная мешалкада араластырамыз. Дайын болған екі ерітіндіні бір біріне қосамыз. 1 сағат бойы $T=95^{\circ}\text{C}$ - та екі қоспаны қыздырамыз. Қыздырылып болған ерітіндіні алып суытып қоямыз.

Синтез аяқталған соң ұнтақты дистелденген сумен бірнеше рет жуып, ұнтақты бөлек алып кептіру шкафына саламыз. Кептіру шкафының температурасы 100°C , кептіру ұзақтығы бірнеше сағат.

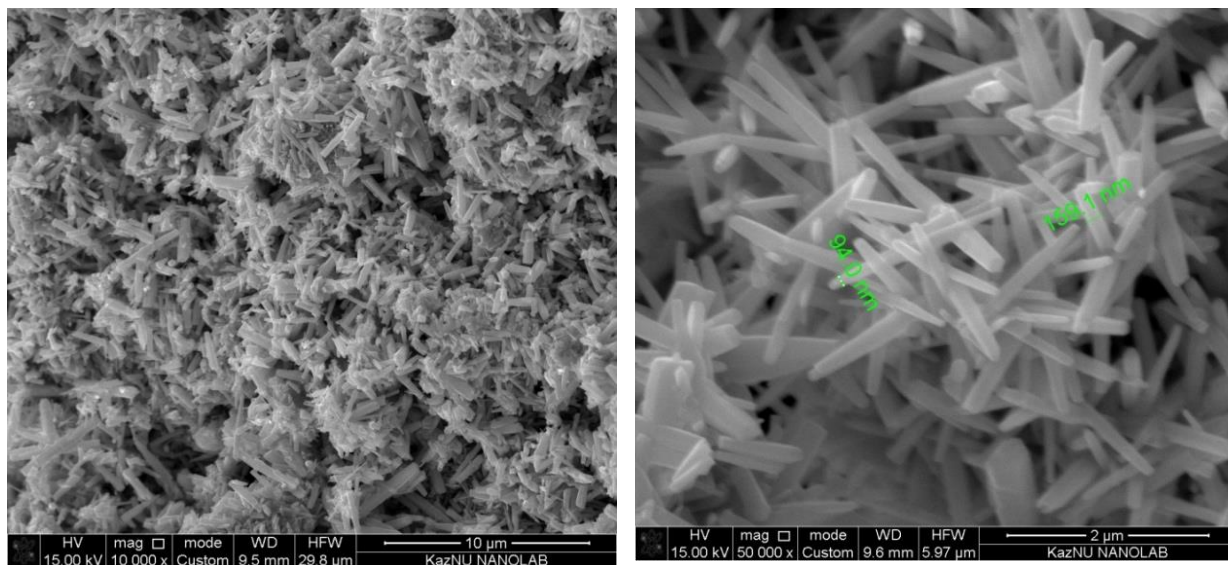
2.2 Ерітіндіден тұндырып алу әдісі.

Екінші әдісте ZnO наноұнтақтарын синтездеудің тағы бір әдісі қарастырылды. Ұсақ дисперсті ZnO ұнтақтарын синтездеу үшін екі түрлі ерітінді дайындадық. Ең алдымен ерітіндінің негізгі реагенттері – мырыш ацетаты ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), натрий гидроксиді (NaOH) және БАЗ (натрий додисульфаты). 0.1М $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -ның 50 мл дистелденген суда ерітіндісі дайындалды. Ерітіндінің екінші компоненті – 0.5М NaOH -100 мл дистильденген судағы ерітіндісіне, БАЗ ретінде қосымша 10 мМ натрий додецилсульфаты ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$) қосылды. $M(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2)=0,915\text{г}$; $M(\text{NaOH})=1,95\text{г}$; $M(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S})=0,28\text{г}$. Ерітіндінің екі компоненті де 30 минут аралығында үздіксіз магнитті араластырғышпен араластырылды. Екінші ерітіндіні бірінші ерітіндіге тамшылау әдісімен қосамыз. Бөлме температурасына 24 сағатқа магнитті араластырғышқа қойып кеттік. Түсі өзгеріп реакция жүріп жатқаны көрінді. 24 сағаттан кейін жұмыс ерітіндісін магниттік араластырғыштан алып ондағы түзілген ұнтақтарды центрифуга әдісімен жинап алдық. Ол үшін ұнтақтарды 4-5 рет дистелденген сумен шая отырып, центрифугада 4000 айн/мин 5 минут бойы айналдырып тұндырып аламыз ерітіндіні. Тұндырып алынған компоненттерді дистелденген сумен бірнеше рет шайып, тазартып алған соң, кептіру шкафына кептірілуге қойылады.

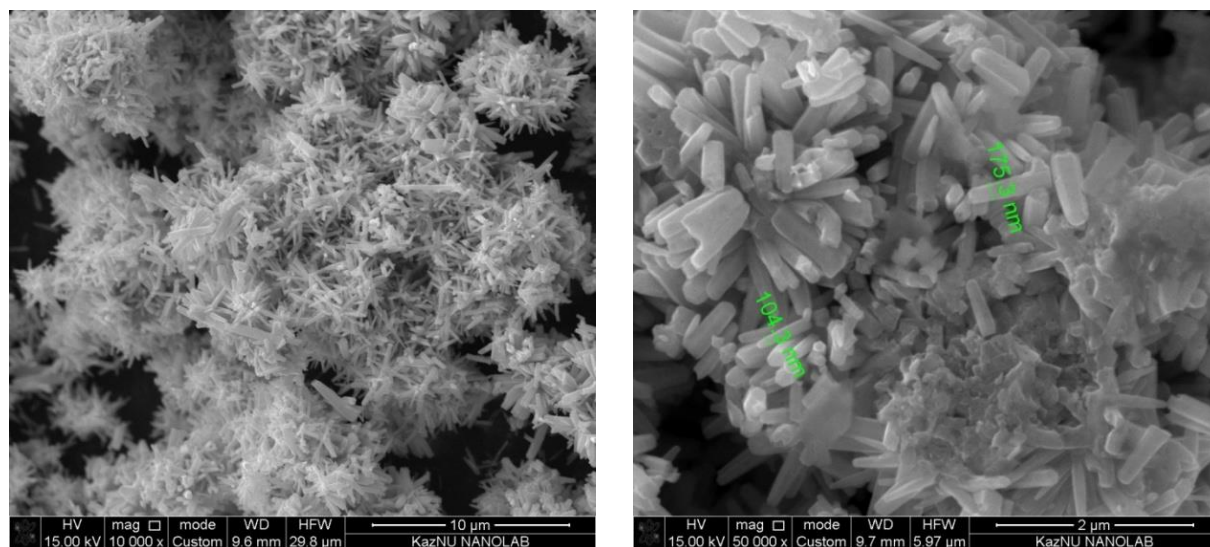
3 АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

3.1 Мырыш оксиді ұнтақтарының морфологиясы

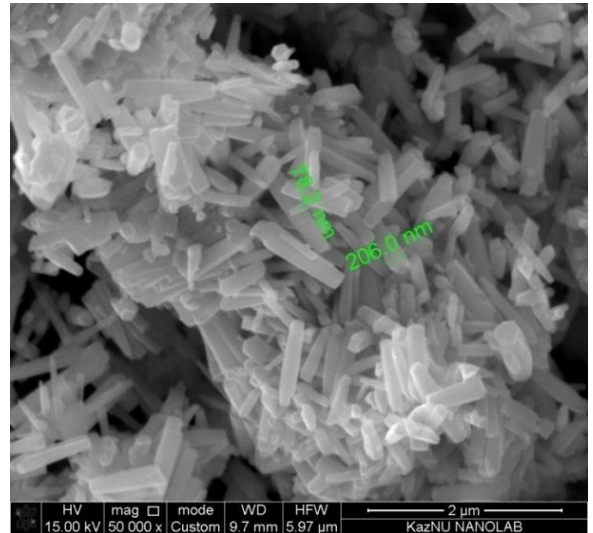
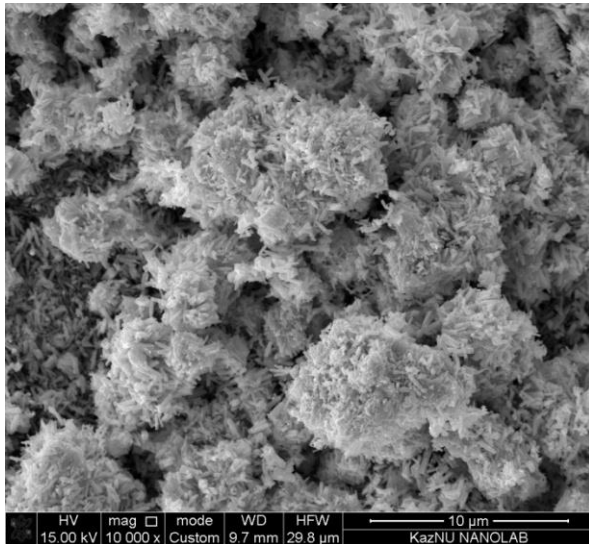
Зерттеу барысында екі түрлі әдіспен ZnO наноұнтақтары синтезделді. Алынған ұнтақтардың морфологиясы СЭМ зерттелді. 13-14 суреттерде ZnO ұнтақтарының морфологиясы сканерлеуші электрондық микроскоптағы кескіні көрсетілген.



13 сурет – Синтезделген ZnO ұнтақтарының СЭМ бейнесі, 25 mM $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 25$ mM $C_6H_{12}N_4$ концентрациясында, $t=1$ сағ



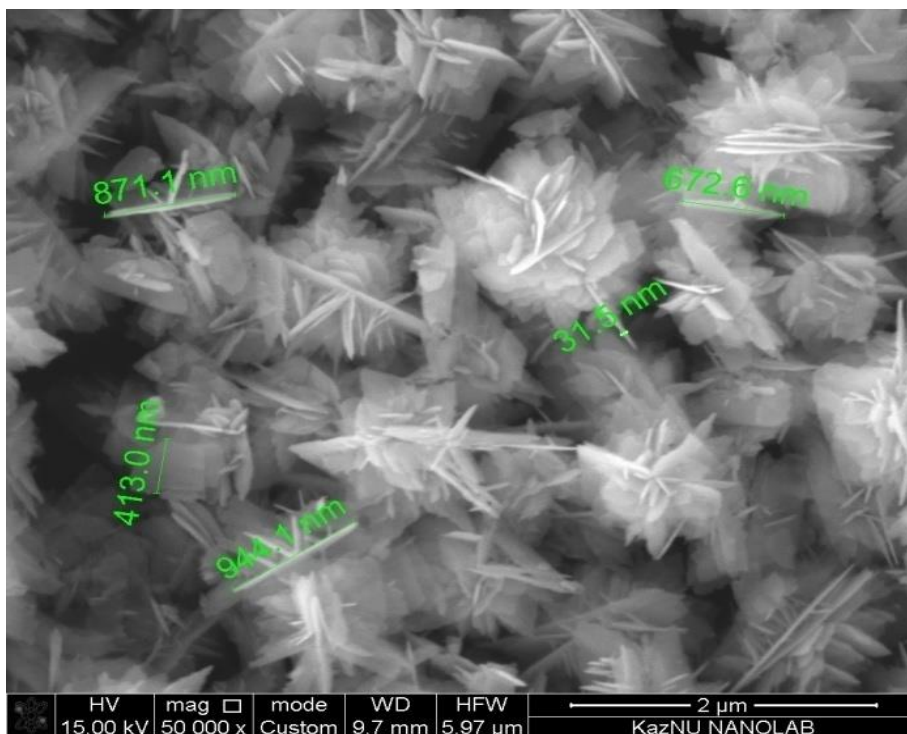
14 сурет - Синтезделген ZnO ұнтақтарының СЭМ бейнесі, 50 mM $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 50$ mM $C_6H_{12}N_4$ концентрациясында, $t=1$ сағ

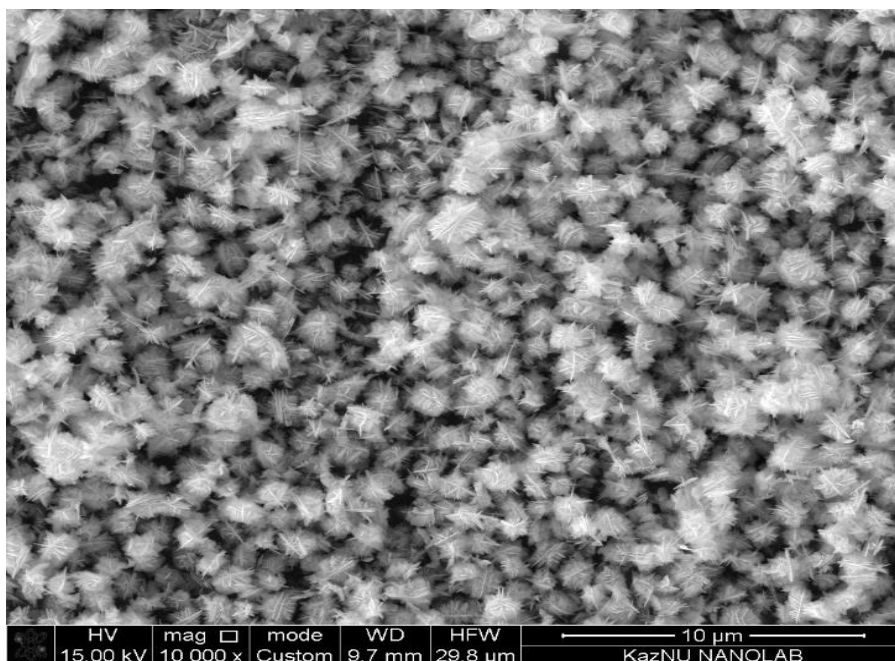


15 сурет – Синтезделген ZnO ұнтақтарының СЭМ бейнесі, 75 мМ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 75$ мМ $C_6H_{12}N_4$ концентрациясында, $t=1$ сағ

Мырыш нитраты гексагидраты мен уротропин негізінде синтезделген ZnO ұнтағының өлшемі 94,6-206,0 нм аралықтарында болды. Өлшемі үлкен ұнтақтардың фотокатализдік белсенділігі төмен болатындығы белгілі. Осы нәтижеге байланысты келесі тәжірибелік жұмыс жүргізілді.

16 Суретте - ерітіндіден тұндыру әдісімен синтезделген ZnO наноұнтағының сканерлеуші электронды микроскоптағы суреті көрсетілген.





16 сурет – $0,1 \text{ M Zn(CH}_3\text{COO)}_2 + 0,5 \text{ M NaOH} + 10 \text{ mM БАЗ}$

СЭМ суретте көрсетілгендей ерітіндіден тұндыру әдісінде ұнтақтар пластина тәрізді майда дисперсті болып келеді. Түзілген пластиналардың қалыңдығы шамамен 31,5 нм құрайды. Әдеби мәліметтерге сүйенетін болсақ ұсақ дисперсті ZnO ұнтақтарының фотокатализдік белсенділігі жоғары екендігін білеміз.

3.2 Мырыш оксиді ұнтағының фотокаталитикалық белсенділігі

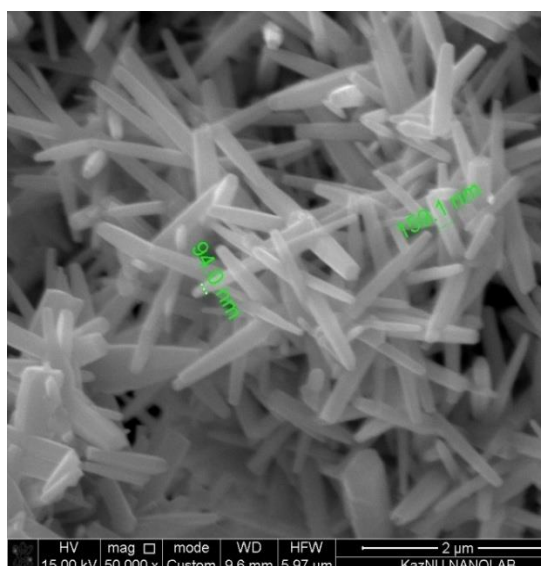
Дипломдық жұмыстың мақсаты синтезделген нано ұнтақтардың фотокаталитикалық белсенділігін салыстыру және синтездің оңтайлы әдістерін анықтау болды.

Бұл бояу фотодеградация процестерін зерттеуде модельдік органикалық зат ретінде кеңінен қолданылады. Фотодеградация процестерін жүргізуге арналған аппаратура ретінде диаметрі 40 мм және биіктігі 25 см пирекстен жасалған химиялық өлшеуіш шыныаяқ пайдаланылды, оған диаметрі 6 мм пластикалық салқындату түтігі бұрылысқа оралып, салқындату үшін ағын су өткізілді. Стаканның ішіне диаметрі 26 мм және ұзындығы 27 см кварц түтігі салынған, оның ішіне сынап шамы қойылған. U1 Q 14W 4P SE (Германия) сынап шамы жарықтандыру шамы ретінде пайдаланылды.

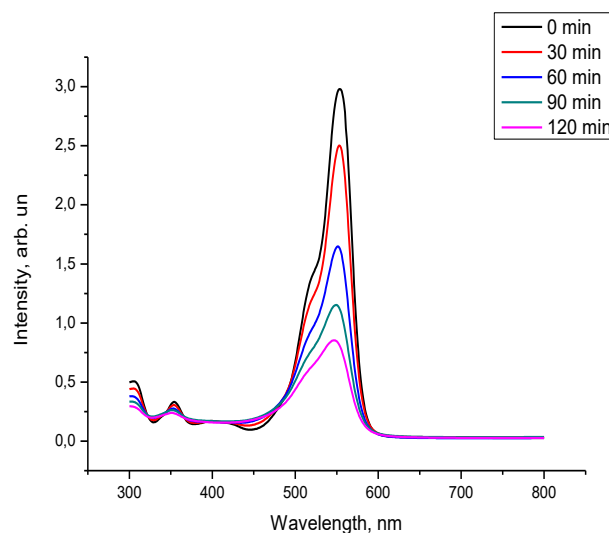


17 сурет - бояғыштардың фотокаталитикалық деградация процестерін жүргізуге арналған реактор

Алынған ZnO ұнтақтары фотокаталитикалық белсенділікті бағалау үшін органикалық бояғыш-родаминнің фотодеградация процесінде қолданылды. Фотодеградацияға арналған жабдық ретінде ағынды сумен салқындатылған кварц реакторы қолданылады, оның ішінде сынап шамы орналасқан. Алынған ұнтақтарды қолдана отырып, Родамин в даму процестеріне зерттеулер жүргізілді. Ол үшін оптикалық спектрофотометрде су өсуінің оптикалық тығыздығының спектрлері толықтырылған синтезделген ZnO ұнтағындағы туыстарына жасалды. Белгілі бір экспозициялардан кейін алынған ерітінді үлгілерінің таралу спектрлері Lambda 35 (Perkin-Elmer) спектрофотометрінде өлшенді. 15-16 суреттерде алынған үлгілердің СЭМ суреттері, сондай-ақ бастапқы және ультракүлгін сәулелерді қолдана отырып, 30, 60, 90 және 120 минуттық экспозициядан кейін родамин в оптикалық тығыздығының спектрлері көрсетілген.



a

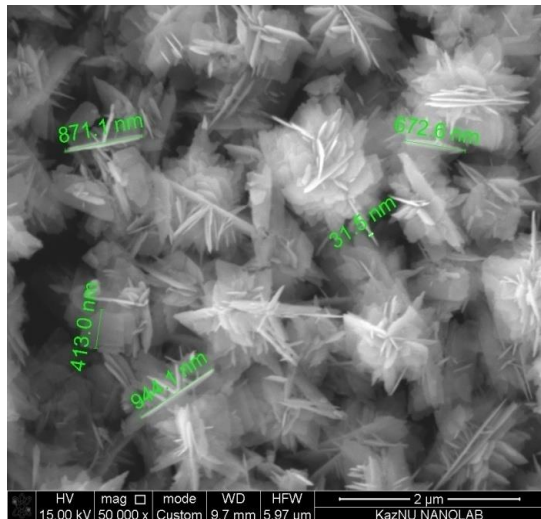


b

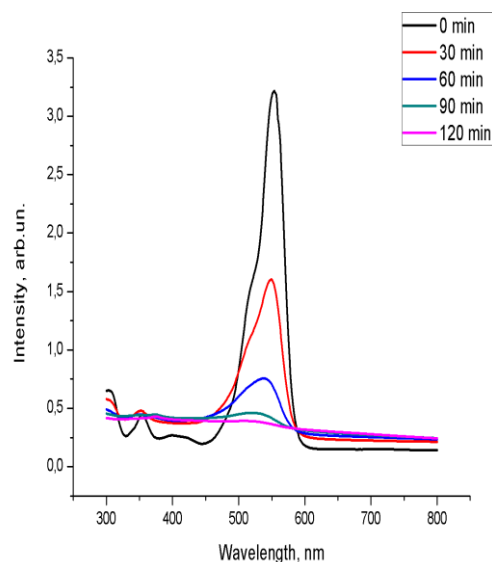
a 25 mM $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ + 25 mM $C_6H_{12}N_4$, t=1 сағ, T=95°C;

18 сурет – Гидротермалды синтез әдісімен алынған ZnO ұнтақтарының СЭМ бейнелері және фотокатализдік белсенділігі

Гидротермалды синтез әдісімен алынған ұнтақтың СЭМ бейнесі мен фотокаталитикалық белсенділігі көрсетілген.



a



b

0,1 M $Zn(CH_3COO)_2$ + 0,5 M NaOH + 10 mM БАЗ, синтез температурасы – 95°C, синтез ұзақтығы 3 сағат

19 сурет - ZnO ұнтағының СЭМ бейнесі (a) және мырыш оксидінің ұнтағы қосылған Родамин В ерітіндісінің оптикалық тығыздығының спектрі (b)

14 суретте ерітіндіден тұндыру әдісімен алынған ZnO ұнтағының СЭМ бейнесі мен фотокаталитикалық белсенділігі көрсетілген. Екі түрлі әдіспен алынған ұнтақтардың фотокаталитикалық белсенділігін салыстыратын болсақ майда дисперсті пластина тәрізді ұнтақтың фотокаталитикалық белсенділігі жоғары екендігін көруімізге болады.

Қорытындылай келе, ұнтақтардың өлшемдері әдістің технологиялық параметрлеріне, температураға, негізгі реагенттерге тікелей тәуелді болатындығын көреміз. Сәйкесінше ұнтақтардың өлшемі кіші болған сайын фотокаталитикалық белсенділік жоғары болатындығына көзіміз жетті.

ҚОРЫТЫНДЫ

Гидротермалды синтездеу және ерітіндіден тұндыру әдістерімен мырыш оксидінің ұнтақтары алынды. Синтез барысында ұнтақтың түзілуіне синтездің технологиялық параметрлері, негізгі реагенттердің концентрациясы әсер ететіндігін анықтадық. Гидротермалды синтездеу әдісінде өлшемі үлкен ұнтақтар түзілді, СЭМ бейнелерінен ұнтақтың өлшемдері шамамен 94,6-206,0 нм аралығында болды.

Ерітіндіден тұндыру әдісінде негізгі реагенттерді өзгерттік, яғни негізгі реагенттер ретінде мырыш ацетаты, NaOH және БАЗ алынды. Синтез бөлме температурасында жүргізілді. СЭМ суретте көрсетілгендей ерітіндіден тұндыру әдісінде ұнтақтар пластина тәрізді майда дисперсті болып келеді. Түзілген пластиналардың қалыңдығы шамамен 31,5 нм құрайды.

Алынған ұнтақтардың фотокаталитикалық қасиеттері зерттелді. Сынама ерітінді ретінде Родамин В бояғышы алынды. Кварц лампасымен сәулелендіру арқылы алынған ұнтақтардың фотокаталитикалық белсенділігі зерттелді. Белгілі бір экспозициялардан кейін алынған ерітінді сынамаларының өткізу спектрлері спектрофотометрде өлшенді Lambda 35 (Perkin-Elmer). Екі түрлі әдіспен алынған ұнтақтардың фотокаталитикалық белсенділігін зерттеу барысында майда дисперсті ұнтақтардың фотокаталитикалық белсенділігінің жоғары екендігін анықтадық.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

NP- Нанобөлшек
CNT- Көміртекті нанотүтікшелер
NS- Нано парак
NT- Нанотүтік
CB-Өткізгіштік жолағы
 ΔE_c - Өткізгіштік диапазонының ығысуы
OG-Қызғылт Сары G
СМС-Мицеллалардың критикалық концентрациясы
PL-Фотолюминесценция
CV-Кристалды күлгін
PANI-Полианилин
DCP-2,4-Дихлорофенол
RHB-Родамин В
R6G-Родамин 6 G
SA-Салицил қышқылы
EDTA-Этилендиаминететраацет қышқылы
HSA-Гексадециламин
TP-Тетрапод
TEAОН-Тетраэтиламмоний гидроксиді
НОМО-Ең жоғары орналасқан молекулалық орбиталь
ТМАОН-Тетраметиламмоний гидроксиді
 ΔE_v -Валенттілік диапазонының ығысуы

ПАЙДАЛАНЫЛГАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1 Kao C.J., Kwon Y.W., Heo Y.W., Norton D.P., Pearton S.J., Ren F., and Chi G.C. Comparison of ZnO metal–oxide–semiconductor field effect transistor and metal–semiconductor field effect transistor structures grown on sapphire by pulsed laser deposition // *J. Vac. Sci. Technol.* –2005. –Vol.23. –P.1024–1028.

2 Schindler A, Brill J., Fruehauf N., Novak J. P., and Yaniv Z. Solution-deposited carbon nanotube layers for exible display applications // *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostruct.* –2007. –Vol.37. –P.119–123.

3 Guo Min, Diao Peng, Cai Shengmin Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions // *J. of Solid State Chemistry.* –2005. –Vol.178. –P.1864–1873.

4 Shanbhag M.M., Shetti N.P., Kulkarni R.M., Chandra P. Nanostructured Ba/ZnO modified electrode as a sensor material for detection of organosulfur thiosalicylic acid // *Microchem.J.* –2020. –Vol.159. –P.105409.

5 Liu, J., Huang X., Li Y., Sulieman K.M., Sun F., He X. Selective growth and properties of zinc oxide nanostructures // *Scr. Mater.* –2006. –№55. –P.795-798.

6 Lv Jinpeng, Chundong Li. Origins of VO, VZn, and Oi Defects as the Green Luminescence Origins in ZnO // *Ap. Physics Letters* –2013. –Vol.103, №23. –P.232114.

7 Orton J. W., Goldsmith B. J., Powell M. J., and Chapman J. A. Temperature dependence of intergrain barriers in polycrystalline semiconductor films // *Appl. Phys. Lett.* –1980. –Vol.37. –P.557–559.

8 Liang C., Cheung N., Sato R, Sokolich M., and Doudoumopoulos N. A diffusion model of subthreshold current for GaAs MESFETs // *Solid-State Electron.* –1991. –Vol. 34. –P. 131.

9 Jit S., Pandey P. K., and Tiwari P. K. Modeling of the subthreshold current and subthreshold swing of fully depleted short-channel Si-SOI-MESFETs // *Solid-State Electron.* –2009. –Vol.53. –P.57–62.

10 Özgür Ü. ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects / Özgür Ü., Hofstetter D., Morkoç H. // In: *Proceedings of the IEEE.* – 2010. –Vol. 98. – No. 7. – P.1255–1268.

11 Yadav, Manoj K. Band–gap variation in Mg– and Cd–doped ZnO nanostructures and molecular clusters / Manoj K. Yadav, Manoranjan Ghosh, Ranjit Biswas, Arup K. Raychaudhuri, and Abhijit Mookerjee, Soumendu Datta // *J. Phys. Rev.* –2007. –Vol.76. –P.195450 (1–9).

12 Hahn, Y.B. Zinc oxide nanostructures and their applications / Hahn Y.B. // *Korean J. Chem. Eng.* –2011. –Vol.28. –P.1797–1813.

13 Subramanyam T. Optimisation of ZnO:Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application / T. Subramanyam, B. Srinivasulunaido, S. Uthanna // *Cryst. Res. Technol.* –1999. –Vol.34, №1. –P.981–988.

14 J. M. Bian, X. M. Li, X. D. Gao Deposition and electrical properties of N-In co doped p-type ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis // Appl. Phys. Lett. – 2004. –Vol.84, №4. –P.541–543.

15 Тарбаев Н.И., Шепельский Г.А. Две серии полос «дислокационной» фотолюминесценции в кристаллах теллурида кадмия // ФТП. –2006. –Т.40, №10. –С.1175–1180.

16 Vanheusden K., Warren W. L., Seager C. H., Tallant D. R., Voigt J. A., Gnade B. E. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders // J. Appl. Phys. –1996. –№79. –P. 7983–7990.

17 Yamauchi S., Goto Y., Hariu T. Photoluminescence studies of undoped and nitrogen - doped ZnO layers grown by PLasma - assisted epitaxy // J. Cryst. Growth. –2004. –№260. –P. 1–6.

18 Yang X., Du G., Wang X., Wang J., Liu B., Zhang Y., Liu D., Liu D., Wang H. C. Yang S. Effect of post - thermal annealing on properties of ZnO thin film grown on c - Al₂O₃ by metal - organic chemical vapor deposition // J. Cryst. Growth. –2003. –№252. –P. 275–278.

19 Zhong J., Kitai A. H., Mascher P., Puff W. The Influence of Processing Conditions on Point Defects and Luminescence Centers in ZnO // J. Electrochem. Soc. - 1993. - №140. - P. 3644 - 3649.

20 Zhang H., Wu J.B., Zhai C.X., Du N., Ma X.Y., Yang D.R. From ZnO nanorod to 3D hollow microhemispheres: solvothermal synthesis, photoluminescence and gas sensor properties // Nanotechnology. –2007. –Vol.18. –P. 455604(1)–455604(7).