

Ә.Р. Әсембаева, Ж.К. Калкозова, Х.А. Абдуллин, М.Ф. Кәдір, Ш.Т. Нұрболат.
 Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті Алматы қ., Қазақстан

ФОТОКАТАЛИЗДІК ПРОЦЕССТЕРГЕ АРНАЛҒАН TiO_2 ЖӘНЕ ZnO НАНОҚҰРЫЛЫМДАЛҒАН МАТЕРИАЛДАРДЫ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ФОТОАКТИВТІЛІК ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Аңдатпа: Нанокұрылымды материалдарды синтездеудің гидротермалды синтез әдісі арқылы TiO_2 мен ZnO – ның наноұнтақтары алынып, олардың құрылымы және фотокатализдік белсенділік қасиеті зерттелді. Сонымен қатар синтезделген наноұнтақтар мен дайын ұнтақтардың фотокатализдік қасиеттері салыстырылды. TiO_2 мен ZnO үшін органикалық қосылыс – Родамин В бояғышының фотодеградацияға ұшырау жылдамдығы өлшенді. Бастапқыда мөлдір емес ерітінді 3 сағаттай уақыт сәулелендіруді түссізденетіні көрсетілді. Бұл өзгерістерді Родамин В ерітіндісін TiO_2 мен ZnO ұнтағын қосып жарықтандыру уақытына байланысты тұрғызылған оптикалық тығыздық спектрлерінің өзгеруінен байқауға болады.

Кілт сөздер: гидротермалды синтез, фотокатализ, фотодеградация, ультракүлгін сәулелену, органикалық бояғыштар, оптикалық тығыздық.

Кіріспе

Қазіргі таңда әлем бойынша ең көп талқыға түсіп жатқан мәселелердің бірі – судың ластануы мен оны тазарту жолдары. Тұщы суды ластаушылардың арасында алдыңғы орнында әр түрлі химиялық бояғыштар тұр. [1]

Суды ауыр металдар мен органикалық қоспалардан, әр түрлі бояғыш ластаушылардан тазартудың арзан технологиясы ретінде гетерогенді фотокатализ қолданылады. Күннің жарығын және ультракүлгін сәулесін қолдану ФК технологиясының арзан, экологиялық таза болуына және бүкіл әлемде қолдануға мүмкіндік береді. Фотокатализ көптеген дамушы мемлекеттерде тұщы суды түссіздендіру мен дезинфекциялау үшін сәтті қолданылып келеді. [2-4] ФК процесстерде ZnO және TiO_2 катализатор ретінде қолдану көп құрылғыны қажет етпейді және электр тогына қолы жетімсіз алыс аймақтар үшін тиімді болып табылады. [3,4]

$A^{II}B^{VI}$ тобына жататын – ZnO және TiO_2 қосылыстары бірегей қасиеттерге ие. TiO_2 –фотокатализатор ретінде қолданылуына мына қасиеттері себеп болады: аса жоғары тұрақтылығы, тотығу–тотықсыздандыру қабілетінің жоғары болуы, бағасының қол жетімділігі. [5,6]

ZnO – нің бөлшектерінің өлшемдерін экситондардың өлшемдеріне сәйкес келетін

наноаумақтарға дейін кішірейту онда квантөлшемдік эффектілердің пайда болуына және сәйкесінше оның фотофизикалық және фотохимиялық қасиеттерінің өзгеруіне әкеледі. Дәндерінің өлшедерінің кішірейуі оның фотокаталитикалық белсенділігінің артуына себепші болады. Осы себептен мырыш оксидін аса перспективті фотокатализаторлардың қатарына жатқызады. [7,8]

Эксперименттік бөлім:

ZnO және TiO_2 бөлшектерін синтездеу. Гидротермалды синтез әдісімен ZnO наноұнтақтарын алу үшін мырыш нитраты гексагидраты ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) мен уротропин ($C_6H_{12}N_4$) реагенттері пайдаланылды. Реагенттердің қажетті мөлшерін өлшеп алған соң суға жеке-жеке ерігенше бетін жауып магнитті араластырғышқа қояды. Суда толық ерігенде $90^\circ C$ температурада 2 сағ қыздырылады. Суыған ерітіндіні тұндырып, 2-3 рет дистилденген сумен шаяды да $100^\circ C$ температураға дейін қызған пеште кептіріледі. Осы әдіспен реагенттердің концентрациясы мен судың көлемін өзгерте отырып мынандай наноұнтақтар алынды: синтезделген ZnO ұнтақтарының сипаттамалары 1 кестеде келтірілген.

Кесте 1 – синтезделген ZnO ұнтақтарының сипаттамалары

| № | Мырыш нитратының мөлшері, М | Су мөлшері, мл | Уротропин мөлшері, М | Синтез уақыты, сағ | Синтез температурасы, °С |
|---|-----------------------------|----------------|----------------------|--------------------|--------------------------|
| 2 | 0,1 | 250 | 0,1 | 2 | 90 |
| 4 | 0,2 | 100 | 0,2 | 2 | |
| 6 | 0,3 | 100 | 0,3 | 2 | |

Фотодеградация жүргізілген қондырғыға сипаттама. Қондырғы химиялық шыны ыдыстан тұрады, оның ішіне органикалық бояуы бар ерітінді мен фотокатализі белсенді наноұнтақ салынады. Бұдыс ішіне жарықтандырғыш лампасы бар кварцты пробирка енгізіледі (1 сурет).



Сурет 1 – Органикалық қосылыстардың ыдырау процестерін зерттеуге арналған құрылғының сыртқы бейнесі

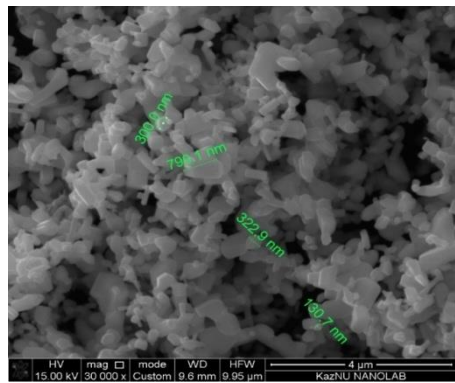
Біздің жағдайымызда жарықтандырғыш лампа ретінде Германияда жасалынған орташа қуатты UL Q 14W 4P SE ксенонды лампа қолданылды. Лампаның арнайы кварцты шынысы УФ-сәулеленуді филтрлеп, озонның пайда болуына алып келетін толқын ұзындығы 240 нм-ден аз болатын УК-сәулелерді жұтады. Лампаны қатты қызып кетуден сақтау мақсатында ыдыстың сыртын үнемі салқындатып тұру үшін ағынды су пайдаланылады, ол ыдыстың сыртын толықтай қаптап тұратын құбырша арқылы үздіксіз беріліп отырады.

Нәтижелер және талқылаулар

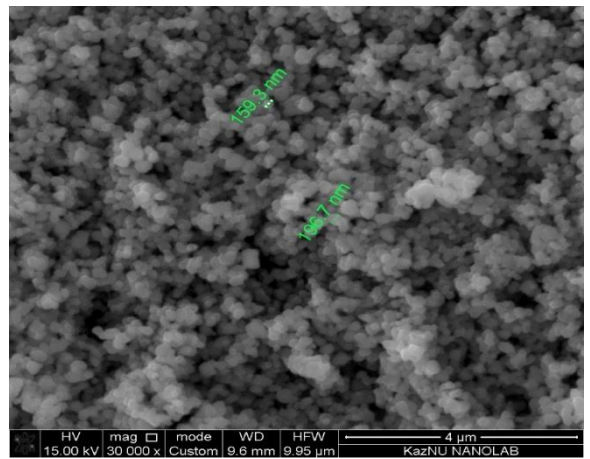
Синтезделген ұнтақтардың құрылымдық қасиеттерін зерттеу. Жұмыс барысында бірінші кезекте синтезделген үлгілердің құрылымдары зерттелді. Алдымен мырыш оксидінің ұнтақтарының өлшемдері сканерлеуші электрондық микроскопта (СЭМ) зерттелді. Тәжірибе барысында реагенттерді 0,1 М мөлшерінде қосу арқылы синтезделген ұнтақтың өлшемі ең кіші болғатындығы және реагенттердің концентрациясын төмендету арқылы синтезделетін ұнтақтардың да өлшемдерін кішірейтуге болатындығы көрсетілді. Ал ұнтақтардың өлшемі кіші болған сайын олардың фотокаталитикалық белсенділігі артады.

Синтезделген титан диоксидінің электронды-микроскоптық бейнелері Quanta 200i 3D сканерлеуші электрондық микроскопта (FEI Company, АҚШ, 2008) қаралды.

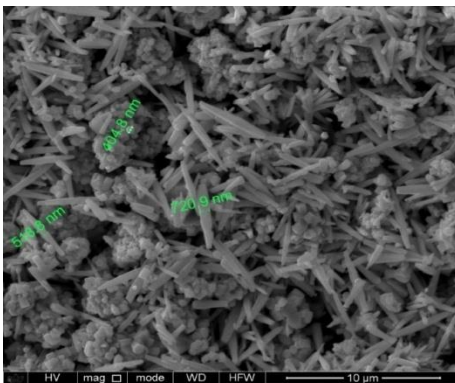
Мырыш оксиді мен титан оксидінің наноұнтақтарының фотокатализдік белсенділігін зерттеу. ZnO мен TiO₂ фотокатализдік белсенділігін зерттеу үшін родамин В бояу – ерітіндісі қолданылды. Фотокаталитикалық белсенділікті зерттеу тәжірибесі суреттерде көрсетілген қондырғыда жүргізілді. Тәжірибе үшін Родамин В – нің белгілі бір мөлшері суда ерітіледі. Және Perkin Elmer Lambda-35 спектрометрінде өлшеу үшін оның оптикалық тығыздығы А 3,5-тен аспау керек. Осы нәтижеге қол жеткізу үшін 1л дистилденген суға 0,016г Родамин В бояуын ерітеді. Біздің жағдайымызда ерітіндінің 112,5 мл мөлшері ыдысты толық толтырып тұруға жеткілікті болды Осы ерітінді шыны ыдысқа құйылады, үстінен кварцты пробиркамен жабылған ксенонды лампа енгізіледі. Ерітінді құйылған шыны ыдыс магнит араластырғыш үстіне қойылады. Лампа қосылып, ерітінді белгілі бір уақыт бойы жарықтандырылып тұрады. Әр 10 минут сайын ыдыстағы ерітіндінің сынамасы алынды.



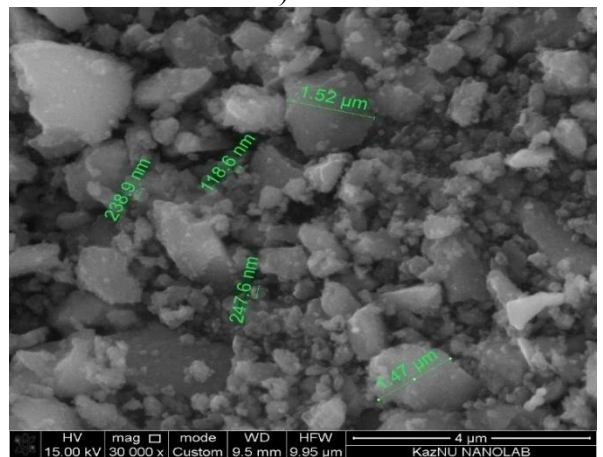
а)



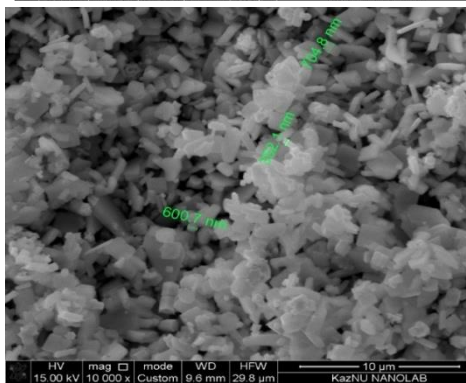
а)



б)

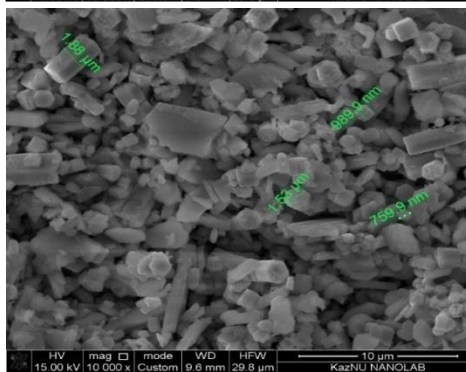


б)



с)

а) сатып алынған TiO_2 ұнтағы;
б) синтезделген TiO_2 ұнтағы



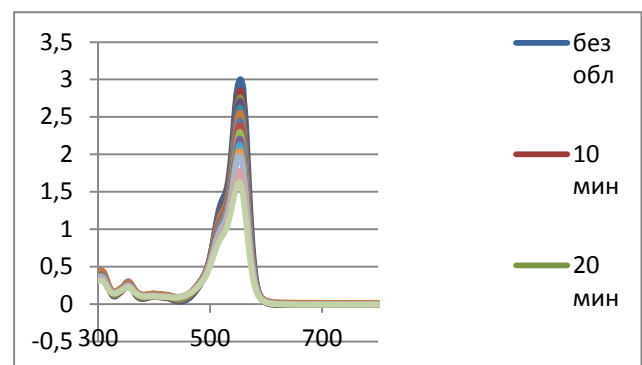
д)

а) сатып алынған ZnO ; б) $0,1\text{M}$ ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) мен ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) / 250мл су; в) $0,2\text{M}$ ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) мен ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) / 100мл су; д) $0,3\text{M}$ ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) мен ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) / 100мл су концентрацияларында синтезделген ZnO ұнтақтарының құрылымдары

Сурет 2 – сатып алынған және гидротермалды синтез әдісімен 90°C температурада алынған ZnO наноұнтақтарының СЭМ бейнелері

Сурет 3 – сатып алынған және синтезделген TiO_2 наноұнтақтарының СЭМ бейнесі

Сынама кварцты оптикалық кюветаға құйылып, Perkin Elmer Lambda-35 спектрофотометрінде оптикалық тығыздығының спектрлері жазылып отырды. Алынған спектрлер 4 суретте көрсетілген.



Сурет 4 – Родамин В ерітіндісің сәулелендіру уақытына байланысты оптикалық тығыздық спектрлерінің өзгеруі

Қорытынды

Органикалық қосылыстардың фотоыдырау процесстерін жүргізуге арналған құрылғы жасалынды және жұмыс барысында материалдың фотокатализді белсенділік процесстерін зерттеуге арналған қондырғылар, жоғары температура мен қысымда гидротермальды синтез жасауға арналған реактор қолданылды. TiO_2 мен ZnO үшін органикалық қосылыс – родамин В мысалында фотодеградация жылдамдығы өлшенді. Родамин В органикалық бояуы қосылған мөлдір емес ерітінді 3 сағаттай уақыт жарықтандыруда түссізденетіні көрсетілді. Бұл өзгерістерді Родамин В ерітіндісін TiO_2 мен ZnO ұнтағын қосып жарықтандыру уақытына байланысты тұрғызылған оптикалық тығыздық спектрлерінің өзгеруінен байқауға болады.

Пайдаланылған әдебиеттер:

1. Y.K. Chae, J.W. Park, S. Mori, M. Suzuki, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 18 (2012) 1237.
2. UNEP, UNICEF and WHO: United Nations Environment Programme, United Nations Childrens Fund and World Health Organization (2002a). Children in the New Millenium: Environmental Threats to Children [Internet]. Accessed April 2012. Available: <http://www.unep.org/ceh/main01.html>

3. B. Esen, T. Yumak, A. Sinaç, and T. Yildiz, "Investigation of photocatalytic effect of SnO_2 nanoparticles synthesized by hydrothermal method on the decolorization of two organic dyes," Photochemistry and Photobiology, vol.87, no.2, pp.267–274, 2011.
4. Пармон В. Н. Разработка физико-химических основ преобразования солнечной энергии путем разложения воды в молекулярных фотокаталитических системах. Дисс... док. хим. наук. Новосибирск, 1984, 680 с.
5. Zein, SHS, Boccaccini AR. Synthesis and Characterization of TiO_2 Coated Multiwalled Carbon Nanotubes Using a Sol Gel Method. Material and Interfaces. Ind Eng Chem Res. 2008;47(17):6598-6606
6. Гуревич В. Я. Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983. 312 с.
7. X. Zhou, T.J. Shi, H.O. Zhou, Hydrothermal preparation of ZnO-reduced graphene oxide hybrid with high performance in photocatalytic degradation, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 6204–6211.
8. J.G. Yu, X.X. Yu, Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide hollow spheres, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 4902-4907.

Принято к печати 16.11.2016

Ж.К. Калкозова, Ә.Р. Әсембаева, Х.А. Абдуллин, М.Ф. Кәдір, Ш.Т. Нұрболат.
Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті Алматы қ., Қазақстан

ФОТОКАТАЛИЗДІК ПРОЦЕССТЕРГЕ АРНАЛҒАН TiO_2 ЖӘНЕ ZnO НАНОҚҰРЫЛЫМДАЛҒАН МАТЕРИАЛДАРДЫ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ФОТОАКТИВТІЛІК ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Аңдатпа: Нанокұрылымды материалдарды синтездеудің гидротермальды синтез әдісі арқылы TiO_2 мен ZnO – ның наноұнтақтары алынып, олардың құрылымы және фотокатализдік белсенділік қасиеті зерттелді. Сонымен қатар синтезделген наноұнтақтар мен дайын ұнтақтардың фотокатализдік қасиеттері салыстырылды. TiO_2 мен ZnO үшін органикалық қосылыс – Родамин В бояғышының фотодеградацияға ұшырау жылдамдығы өлшенді. Бастапқыда мөлдір емес ерітінді 3 сағаттай уақыт жарықтандыруда түссізденетіні көрсетілді. Бұл өзгерістерді Родамин В ерітіндісін TiO_2 мен ZnO ұнтағын қосып жарықтандыру уақытына байланысты тұрғызылған оптикалық тығыздық спектрлерінің өзгеруінен байқауға болады.

Кілт сөздер: гидротермальды синтез, фотокатализ, фотодеградация, ультракүлгін сәулелену, органикалық бояғыштар, оптикалық тығыздық.

Ә.Р. Әсембаева, Ж.К. Калкозова, Х.А. Абдуллин, М.Ф. Кәдір, Ш.Т. Нұрболат.
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г.Алматы, Казахстан;
Aliya.aseмбаeva@mail.ru

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ TiO₂ И ZnO ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ФОТОКАТАЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФОТОАКТИВНОСТИ

Аннотация: В настоящей работе были исследованы структуры и фотокаталитические активности наноструктурированных порошков TiO₂ и ZnO полученных методом гидротермального синтеза. Также были сравнены фотокаталитическая активность полученных и готовых нанопорошков. Кроме этого были произведены измерения скорости фотодеградация органического соединения – Родамин В для TiO₂ и ZnO. Было выявлено, что не прозрачная жидкость - Родамин В обесцвечивается при облучении в течении 3 часов. Эти изменения можно увидеть из построенных спектров зависимости оптической плотности от длительности облучения раствора Родамин В с TiO₂ и ZnO.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, фотокатализ, фотодеградация, ультрафиолетовое облучение, органические красители, оптическая плотность.

A.R. Assembayeva, Zh. Kalkozova, H.A. Abdullin, M.F. Kadir, Sh.T. Nurbolat
[Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;](mailto:Aliya.aseмбаeva@mail.ru)
Aliya.aseмбаeva@mail.ru

SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED MATERIALS TiO₂ AND ZnO FOR PHOTOCATALYTIC PROCESSES AND STUDY OF THEIR PHOTOACTIVITY PROPERTIES

Abstract: The structures and photocatalytic activities of TiO₂ and ZnO powder obtained by hydrothermal synthesis have been investigated in this work. We also compared the photocatalytic activity of obtained and prepared nanopowders. In addition, we measured the speed of photodegradation of organic compounds - rhodamine B for TiO₂ and ZnO. At the beginning it was revealed that the clear liquid did not discolored by irradiation during 3 hours. These changes can be seen from the constructed spectra, the dependence of optical density on the duration of irradiation of a solution of Rhodamine B with TiO₂ and ZnO.

Keywords: hydrothermal synthesis, photocatalysis, photodegradation, ultraviolet irradiation, organic dyes, optical density