

# Получение покрытий с увеличенной удельной поверхностью на основе $Zn_2SnO_4$ методом распылительного пиролиза

*А.А. Акулинкин<sup>\*</sup>, К.А. Болгару, А.А. Регер*

*Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия*

*<sup>\*</sup>akulinkinalex@gmail.com*

**Анотация.** В работе представлены результаты исследования покрытий на основе  $Zn_2SnO_4$ , полученным методом распылительного пиролиза раствора солей Zn и Sn с добавкой диспергированного порошка ZnO. Исследованы структурные и морфологические свойства покрытий и оценена их пригодность для фотокаталитической очистки воды в УФ-свете от органических загрязнителей. Показано, что несмотря на свою простоту и доступность, метод распылительного пиролиза обеспечивает формирование однородных покрытий пригодных для практического использования. Установлено, что введение 0.05% порошка ZnO в исходный раствор солей способствует значительному изменению морфологии поверхности получаемых покрытий.

**Ключевые слова:** распылительный пиролиз, удельная поверхность, фотокаталитическая очистка.

## 1. Введение

Одним из наиболее востребованных материалов, который находит применение во многих отраслях техники, является ортостаннат цинка ( $Zn_2SnO_4$ ) и покрытия на его основе. Благодаря своей термической стабильности, а также высокой электропроводности  $Zn_2SnO_4$  может быть использован в газовых сенсорах [1], солнечной энергетике [2], в микроэлектронике в качестве прозрачных электродов [3]. Однако, несмотря на большое количество исследований посвященных  $Zn_2SnO_4$ , для него все еще находятся новые применения. Так, например, в работе [4] предлагают использовать  $Zn_2SnO_4$  для конверсии  $CO_2$  в метан. Еще одним перспективным применением  $Zn_2SnO_4$  считается его использование в качестве фотокатализатора при очистке сточных вод пищевой, бумажной и текстильной промышленности [5]. Однако, применение  $Zn_2SnO_4$  в фотокатализе сильно ограничивается шириной запрещенной зоны (3.6 эВ). Разработка эффективных фотокатализаторов на основе  $Zn_2SnO_4$  является сложной, но перспективной задачей.

Фотокаталитическое разложение органических веществ происходит на поверхности фотокатализатора. Известно, что увеличению фотокаталитической активности покрытий способствует увеличение его удельной поверхности. Поэтому удельная поверхность является очень важным параметром, влияющим на эффективность работы фотокатализаторов. Для модификации поверхности покрытий применяют различные добавки, которые способствуют изменению его структуры [6]. В работе [7] показан положительный эффект от введения в прекурсор нерастворимых добавок на структуру и свойства получаемых покрытий. Однако, остается не ясным в какой степени такие добавки могут изменить удельную поверхность  $Zn_2SnO_4$  получаемых методом распылительного пиролиза. В нашей работе мы предлагаем использовать диспергированный ZnO в растворе прекурсора для нанесения покрытий методом распылительного пиролиза. Предполагается, что частицы ZnO выступают в качестве готовой затравки для роста кристаллов  $Zn_2SnO_4$ , и это приведет к формированию более однородного покрытия с более высокой удельной поверхностью.

## 2. Материалы и методы

Покрытия на основе  $Zn_2SnO_4$  (ZTO) и  $Zn_2SnO_4$  с добавкой ZnO (ZTO-ZnO) получали методом распылительного пиролиза. В качестве прекурсоров для покрытия ZTO был использован 0.1 М раствор ацетата цинка ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) и хлорида олова ( $SnCl_2$ ) в

пропаноле, при этом соотношение  $Zn/Sn$  составляло 2:1. Для покрытия ZTO-ZnO в раствор прекурсора дополнительно вводилось 0.05% порошка ZnO, после этого раствор гомогенизировался в ультразвуковом гомогенизаторе на протяжении 2 ч.

В качестве подложек для покрытий ZTO и ZTO-ZnO использовали кварцевые стекла размером 20×20×3 мм. Растворы прекурсоров распыляли в течение 30 с на поверхность кварцевых стекол, предварительно нагретых до 300 °C (Рис.1а). Для формирования более однородного покрытия форсунка помещалась на расстояние 25 см. После этапа нанесения покрытия, они подвергались отжигу в течение 2 часов при температуре 450 °C в атмосфере воздуха.

Фазовый состав определяли на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония) с фильтрованным  $Cu-K\alpha$  излучением. Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе ТМ-3000 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка: 5×10 – 2 Па; камера для образца: 30–50 Па).

Удельную поверхность образцов определяли на приборе СОРБИ-М (Россия) путем сравнения объемов газа-адсорбата (азота), сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью. Измерение удельной поверхности проводилось по 4-х точечному методу БЭТ.

Фотокаталитические свойства полученных покрытий оценивали по разложению органического красителя в водном растворе, по методике, описанной в [8]. В качестве красителя был выбран метиленовый синий в концентрации 10 мг/л, как наиболее часто используемый в подобных работах. Кварцевые стекла (с покрытием и без) погружались в кварцевую кювету и заливались раствором красителя. Далее кюветы подвергались действию света УФ-лампы (15 Вт,  $\lambda = 300–450$  нм). Кинетика процесса разложения красителя исследовалась путем периодического измерения спектральных свойств облучаемого раствора красителя на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu, Япония).

### 3. Результаты и обсуждения

По данным РФА (Рис.1б), основу обоих покрытий представляет собой многофазный материал, состоящий преимущественно из фазы  $Zn_2SnO_4$ . Наблюдаемые рефлексы соответствуют кубической структуре шпинели, характерной для кристаллов  $Zn_2SnO_4$  (JCPDS Powder Diffraction File 74-2184). Незначительные рефлекс от фазы ZnO присутствуют на рентгенограмме покрытия ZTO. Это свидетельствует о том, что ZnO не полностью встраивается в структуру кристаллической решетки  $Zn_2SnO_4$ . В случае с покрытием ZTO-ZnO рефлексы, соответствующие ZnO значительно интенсивней, что связано с ведением дополнительного количества оксида цинка в прекурсор в виде дисперсии.

Из изображений, полученных с помощью РЭМ (Рис.2) видно, что поверхность покрытия ZTO характеризуется неоднородной структурой, и представлена зернами размером от 1 до 5 и более мкм. Рост покрытия в данном случае происходит на случайных точках роста, связанных с дефектами на поверхности стекла (беспорядочное зародышеобразование), что приводит к образованию неоднородной структуры. Покрытия ZTO- ZnO имеют более плотную и однородную структуру с продолговатыми зернами, длина которых достигает 3–4 мкм и поперечным размером 0.7–0.8 мкм. Кроме этого на поверхности имеется небольшое количество равноосных зерен, с размером не превышающем 5 мкм. При нанесении покрытий ZTO-ZnO на чистую подложку из кварцевого стекла, рост кристаллов покрытия начинается на содержащимся в растворе прекурсора диспергированных частицах ZnO, представляющих собой затравочные кристаллы, равномерно распределенные в распыляемом растворе, что способствует формированию более однородной структуры.

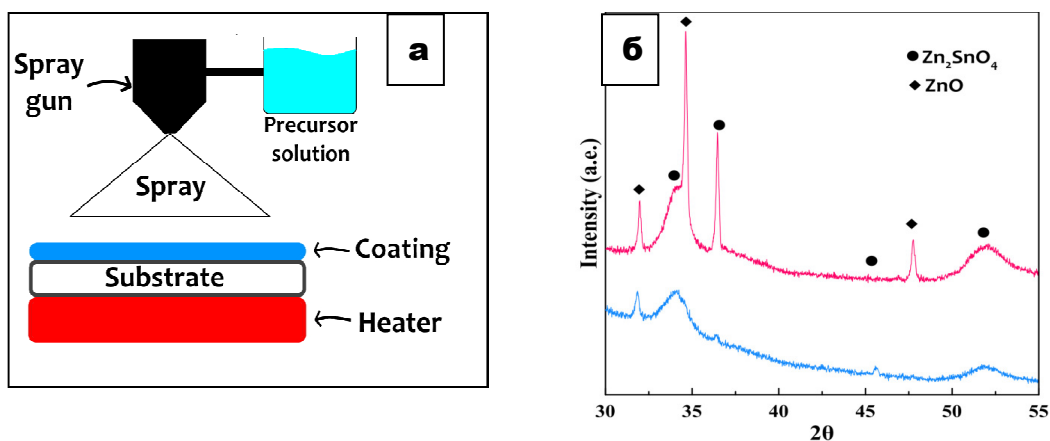


Рис.1. Схема нанесения покрытий (а) и фрагменты рентгенограмм полученных покрытий (б).

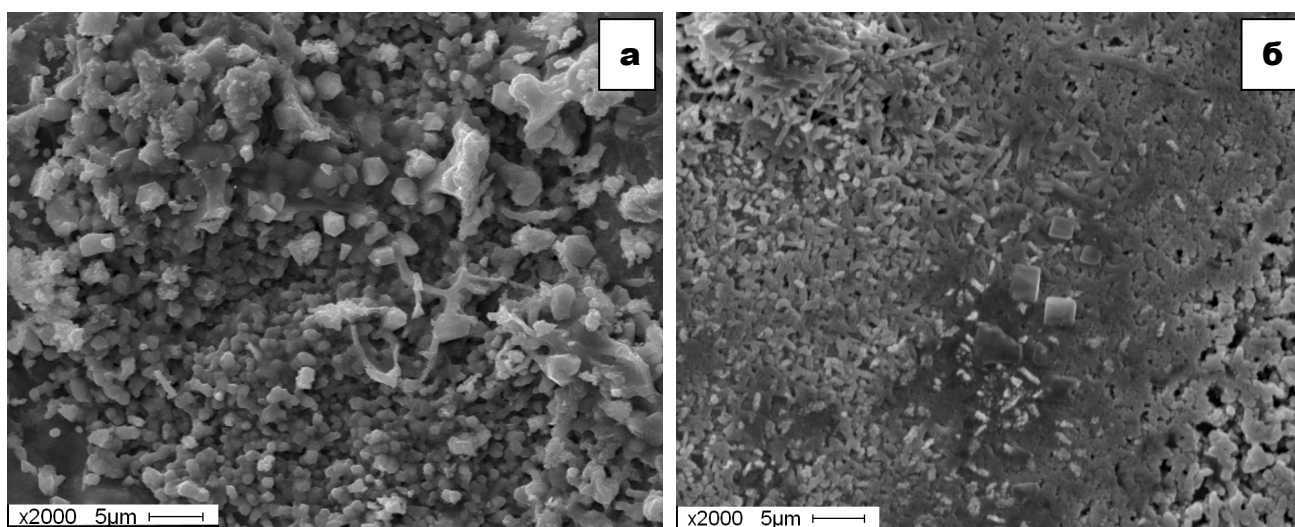


Рис.2. РЭМ-изображения поверхности покрытий (а) – ZTO и ZTO-ZnO – (б).

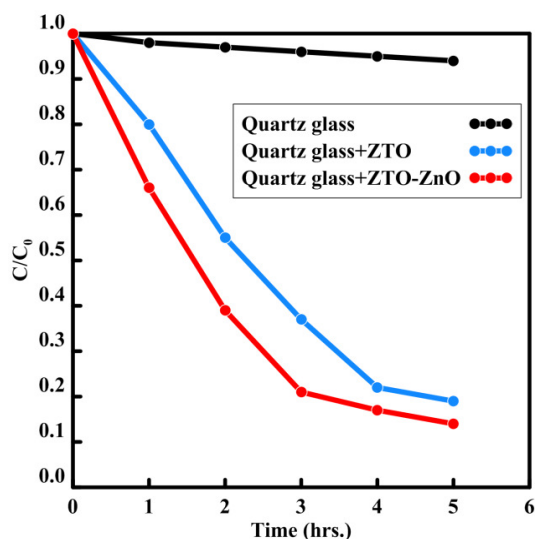


Рис.3. Кинетика фоторазложения метиленового синего в водном растворе под действием УФ-излучения.

Измерение удельной поверхности методом БЭТ показало увеличение на 43% этого параметра с 34.9 м<sup>2</sup>/г для покрытия ZTO до 49.8 м<sup>2</sup>/г для покрытия ZTO-ZnO. Что хорошо

согласуется с данными полученными в работе [9], которые показывают, что с уменьшением размера частиц происходит рост площади поверхности.

Кинетику процесса разложения метиленового синего представлена на Рис.3. Видно, что скорость разложения красителя в присутствии покрытия ZTO-ZnO несколько выше, чем с покрытием ZTO. Очистка воды от красителя на 80% при УФ облучении в случае с покрытием ZTO-ZnO происходит в течение 3 ч. В тоже время такая глубина очистки воды в присутствии покрытия ZTO наступает не ранее чем через 4 ч облучения. Такое изменение в скорости протекания фотохимической реакции можно напрямую связать с увеличением площади удельной поверхности ZTO-ZnO.

#### 4. Заключение

Методом распылительного пиролиза получены покрытия ZTO и ZTO-ZnO на кварцевой подложке. По данным РФА анализа, покрытия представляют собой многофазный материал, преимущественно состоящий из ортостаната цинка  $Zn_2SnO_4$ . Оба покрытия продемонстрировали фотокаталитическую активность в процессе разложения органического красителя, растворенного в воде под действием УФ-излучения. Однако, в случае с покрытием, модифицированным ZnO, реакция разложения метиленового синего протекает быстрее, по сравнению с покрытием из чистого ZTO. Установлено, что покрытия ZTO-ZnO обладают на 43% большей удельной поверхностью, чем и объясняется такая разница в фотокаталитической активности.

#### 5. Литература

- [1] Ganbavle V.V., Patil M.A., Deshmukh H.P., Rajpure K.Y., *J. An. Appl. Pyrolysis*, **107**, 233, 2014; doi: 10.1016/j.jaap.2014.03.006
- [2] Li Z., Yang H., et al., *Appl. Surf. Sci.*, **502**, 144113, 2020; doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144113
- [3] Kumar N., Asokah K., Joshi B., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.*, **472**, 14, 2020; doi: 10.1016/j.nimb.2020.03.020
- [4] Yan S., He Z., et al., *Mater. Sci. Semicond. Process*, **130**, 105818, 2021; doi: 10.1016/j.mssp.2021.105818
- [5] Danwittayakul S., Jaisai M., Dutta J., *Appl. Catal. B*, **163**, 1, 2015; doi: 10.1016/j.apcatb.2014.07.042
- [6] Silvestri S., Facco de Oliveira J., Luiz Foletto E., *Mater. Res. Bull.*, **117**, 56, 2019; doi: 10.1016/j.materresbull.2019.04.033
- [7] Silva C., Gama L., et al., *Revista Materia*, **22**, 1, 2017; doi: 10.1590/S1517-707620170001.0132
- [8] Evstropiev S., Lesnykh L., et al., *Optika i Spektroskopiya*, **126**, 515, 2019; doi: 10.1134/S0030400X19040064
- [9] Rahman I., Vejayakumaran P., et al., *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 328, 2009; doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.09.068