

СТРУКТУРА, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ НАНОКОМПОЗИТІВ ZnO, ЛЕГОВАНИХ La_2O_3

О. В. Чудінович^{1,2}, Л. А. Миронюк¹, Д. В. Миронюк¹, О. І. Оліфан¹, І. М. Даниленко³

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Омеляна Пріцака, 3, Київ 03142, Україна;

²Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”,
просп. Перемоги, 37, м. Київ 03056, Україна;

³Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 45, Київ 02000,

*E-mail: chudinovych_olia@ukr.net

Наноккомпозити ZnO, леговані La^{3+} , із різним вмістом La_2O_3 (1–5 %) отримано методом Печіні з нітратних розчинів. Розчини нітратів Zn^{2+} та La^{3+} попередньо отримали розчиненням оксидів цинку та лантану зі вмістом основного компонента 99,99 % в азотній кислоті. Досліджено вплив легування оксидом лантану на мікроструктуру, морфологію, оптичні властивості та фотокаталітичну активність нанопорошків ZnO. Властивості нанопорошків досліджували методами рентгенофазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії (РЕМ), енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі «ДРОН-3» ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) за кімнатної температури. На дифрактограмах отриманих порошків ZnO, легованих La_2O_3 , присутня в основному одна фаза. За результатами СЕМ порошки мали конгломератну структуру. Нелегований ZnO має середній розмір частинок 43 нм, тоді як середній розмір частинок ZnO, легований La^{3+} , коливається від 64 до 80 нм. Встановлено, що морфологія частинок порошку першою чергою залежить від вмісту в матеріалі La^{3+} . На спектрах фотолюмінесценції нанопорошків ZnO при збільшенні концентрації La_2O_3 спостерігаємо смуги при 400 нм, зумовлені появою домішок, які викликають дефекти міжвузлового цинку та цинкових вакансій, а також їхнє розширення зі зсувом у довгохвильову область. Фотокаталітичні властивості нанопорошків ZnO, легованих оксидом лантану, досліджували з використанням метилового оранжевого як модельного барвника з опроміненням лампою Osram Ultra-Vitalux (300 Вт). Результати досліджень вказують на те, що отримані порошки є потенційними кандидатами для практичного застосування у фотокаталізі.

Ключові слова: нанопорошки, оксид цинку, оксид лантану, фотокаталіз.

ВСТУП. В останні роки об'єктами інтенсивних досліджень стали нові різноманітні фотокаталітичні матеріали. Фотокатализатори на основі оксидів виділяються серед інших матеріалів своєю високою стабільністю, хімічною стійкістю і механічною міцністю. Тому розроблення нових оксидних фотокаталітичних матеріалів є актуальною проблемою.

Фотокаталітичний розпад органічних речовин відбувається за тісного контакту їх із фотоактивними матеріалами. Тому площа контакту є дуже важливою для проходження ефективного фотокаталізу. Це визначає значний вплив морфології матеріалів на їхню фотокаталітичну активність. Так, було встановлено, що фотокаталітична активність дуже зростає з диспергуванням матеріалів. У багатьох роботах саме оксидні порошки були об'єктами дослідження фотокаталітичних властивостей [1–17].

Загальновідомо, що матеріали на основі ZnO демонструють високі фотокаталітичні властивості. Вони є перспективними кандидатами для практичного застосування. Перевагами використання ZnO як фотокатализатора перед іншими є його висока квантова ефективність, окисно-відновний потенціал, відмінна хімічна і фізична стабільність, нетоксичність та дешевизна технологій його отримання [18]. Встановлено, що фотокаталітичні і бактерицидні властивості матеріалів на основі ZnO залежать від їхньої морфології і можуть бути посилені додаванням деяких матеріалів (CdS , CeO_2 , TiO_2 , SnO_2 , In_2O_3 , Ag_2) [18].

Рідкісноземельні оксиди використовують як допанти до фотокаталітичних матеріалів [1–22]. Додавання рідкісноземельних елементів посилює фотоактивні власти-

вості оксидних матеріалів на основі TiO_2 і ZnO [18].

Серед рідкісноземельних елементів лантан (La) є легуючою добавкою, яка покращує властивості напівпровідникових матеріалів, таких як діелектрична проникність і каталітична активність, а також сприяє більш контрольованому росту якісних тонких плівок ZnO. Ці тонкі плівки рекомендують для застосування в магнітних датчиках газу, сонячних елементах, приладах спітроніки, конденсаторів та в медицині. ZnO, легований La_2O_3 , продемонстрував антибактеріальну активність проти всіх протестованих штамів бактерій, але більш виражену проти збудника пневмонії – *Klebsiella pneumonia*. Легування ZnO лантаном призводить до утворення більшої кількості поверхневих дефектів, які перешкоджають рекомбінації фотогенерованих електронно-діркових пар, що, відповідно, покращує фотокаталітичну активність [19].

Композитний фотокатализатор ZnO/ La_2O_3 , легований лужним металом – калієм, було синтезовано золь-гель-методом. Калій використовують як активатор для підвищення активності, селективності або стабільності в каталітичних реакціях. Результати показали, що на відміну від чистого ZnO, K-легування значно змінило мікроструктуру, морфологію, оптичні властивості та фотокаталітичні характеристики композиту ZnO/ La_2O_3 . Було виявлено, що вміст калію 10 мол.% є оптимальним для отримання композиту ZnO/ La_2O_3 з найвищою фотокаталітичною активністю. Фотокаталітична ефективність деградації фенолу K-легованим ZnO/ La_2O_3 композитом становила 98,5% після 2,5 годин опромінення видимим світлом. Оксид лантану було

визнано ефективним для покращення активності та стабільності каталізатора ZnO [20]. Методом співсаджень синтезовано наночастинки ZnO, леговані La [21]. Встановлено, що структурні, оптичні та фотокаталітичні властивості значною мірою залежать від включення іонів La^{3+} до решітки ZnO. ZnO з морфологією у формі сферичних нанокристалів продемонстрував вищу фотокаталітичну активність, ніж ZnO з іншою морфологією, завдяки малому розподілу розмірів кристалів, високій питомій площі поверхні та великій кількості кисневих вакансій. Автори статті дійшли висновку, що отримана морфологія з меншим розміром частинок, високою кристалічністю та наявними поверхневими дефектами значно підвищує фотокаталітичну активність наночастинок ZnO, легованих La.

На підставі наведених даних можна сказати, що дослідження порошків ZnO, легованих рідкісноземельними оксидами, також може мати як науковий інтерес, так і практичне значення. У зазначеній роботі отримано та вивчено властивості нанопорошків на основі оксиду цинку, легованого оксидом лантану.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Нанопорошки ZnO, легованого оксидом лантану, отримано методом Печіні. Суть методу полягає в досягненні високого ступеня змішування катіонів у розчині, контрольованому переході розчину в полімерний гель, видаленні полімерної матриці з утворенням оксидного прекурсорі та збереженні високого ступеня однорідності. Як вихідні речовини використовували розчини нітратів Zn^{2+} та La^{3+} , які отримували розчиненням у нітратній кислоті оксиду цинку та лантану

зі вмістом основного компоненту 99,99 %. Перед приготуванням вихідних розчинів оксиди попередньо просушували у муфелі за 300 °C протягом 2 годин. Із розчинів нітратів готували суміш із різним вмістом La^{3+} . Отриманий прекурсор висушували за 150 °C протягом 24 годин, а потім піддавали термообробленню за 800 °C.

Рентгенофазовий аналіз зразків виконано на установці «ДРОН-3М» за кімнатної температури ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Напруга на рентгенівській трубці складала 30 кВ, сила струму – 20 мА, крок сканування – 0,05–0,1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ від 15 до 80°. Параметри елементарних комірок розраховано за методом найменших квадратів, використовуючи програму LATTEC ($\sigma \pm 0.0002$). Для ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS, Міжнародний центр дифракційних даних 1999).

Об'єм елементарної комірки визначали за допомогою даних розрахунку параметрів комірки, отриманих рентгенівським методом [22, 23]:

- кубічна симетрія: $V_{ek} = a^3$
- моноклінна симетрія: $V_{ek} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$
- гексагональна симетрія: $V_{ek} = 0.866 \cdot a^2 \cdot b$
- ромбічна симетрія: $V_{ek} = a \cdot b \cdot c$

Питому поверхню зразків вимірювали хроматографічним методом низькотемпературної адсорбції аргону за -196 °C (одноточковий метод BET). Суть методу полягає в тому, що досліджувані зразки аналізують в ідентичних умовах зі стандартним зразком із відомою і стабільною протягом тривалого часу питомою поверхнею. У цьому випадку як еталон використовували кремнезем (цитохром C-80) із питомою поверхнею 80 м²/г.

Газова суміш містила 5 об.% Ar (газ адсорбат) та 95 об. % He (газ-носіє).

Скануючу електронну мікроскопію (SEM) застосовували для оцінки однорідності порошків. Нанопорошки наносили на клеючу підкладку (графітовий термоскотч). Зразки досліджували без напилення.

Спектри комбінаційного розсіювання світла та фотолюмінесценції реєстрували за допомогою спектрометра Horiba Jobin-Yvon T64000, оснащеного CCD-детектором, за кімнатної температури в геометрії оберненого розсіювання. Випромінювання твердотільного лазера (532 нм) та HeCd-лазера (325 нм) фокусували на зразок за допомогою мікроскопа Olympus BX 41 і використовували для дослідження комбінаційного розсіювання в нерезонансних та умовах збудження ФЛ. При цьому діаметр аналізованої плями складав 1 мкм, а спектральна роздільна здатність 1 см⁻¹.

Фотокаталітичну активність порошків оксиду цинку, легованих оксидом лантану, досліджували за розкладанням метилового оранжевого (МО), який використовували як модельний забруднювач. Порошки нелегованого оксиду цинку та легованого La₂O₃ (1–5%) диспергували у водному розчині МО з початковою концентрацією 10 мг/л. Отримані суспензії перемішували за допомогою магнітної мішалки протягом 30 хв у темряві до досягнення адсорбційно-десорбційної рівноваги між метиловим оранжевим і поверхнею каталізатора. Вміст порошку каталізатора в розчині МО становив 2 г/л. Зразки опромінювали лампою Osram Ultra-Vitalux потужністю 300 Вт упродовж 30, 60, 90 і 120 хвилин відповідно. Через зазначені проміжки часу 5 мл суспензії фільтрували для видалення фотокаталізатора та

вимірювали спектри пропускання на сучасному двопроменевому УФ-спектрофотометрі Shimadzu UV2600i. Як стандарт використовували дистильовану воду. МО має два піки поглинання в дистильованій воді при 270 нм і 465 нм відповідно. Концентрацію МО барвника контролювали шляхом вимірювання пропускання видимого поглинання при 465 нм на кожній стадії фотодеградації. Відповідно до закону Бера – Ламберта, концентрація МО лінійно пропорційна значенню пропускання (Т) при 465 нм [24]. Концентрацію МО в досліджуваних розчинах визначали шляхом вимірювання коефіцієнта пропускання при 465 нм.

Ефективність деградації (DE) розраховували згідно з рівнянням (1):

$$DE = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100, \quad (1)$$

де C_0 – вихідна концентрація барвника, C – концентрація після фотоопромінення.

Кінетику деградації барвника МО описано моделлю реакції псевдопершого порядку (2):

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k \cdot t, \quad (2)$$

де C_0 і C – концентрації МО барвника у водному розчині в момент часу $t = 0$ і певний час t , відповідно, k – константа швидкості деградації псевдопершого порядку [25]. Похибка вимірювання концентрації барвника становила не більше 0,1 мг/л.

Структурні властивості порошків ZnO, легованих La₂O₃

На рис. 1 представлено дифрактограми порошків ZnO, легованих La₂O₃. На рис. 1 видно, що у зразках із вмістом оксиду лан-

тану 1, 2, 3, 5 % присутня лише одна фаза; присутності інших піків, що відповідають La, La_2O_3 або будь-яким іншим додатковим фазам, не спостерігаємо. Це свідчить про необмежену розчинність і однорідність іонів La^{+3} у решітці ZnO. Всі зразки мають полікристалічну структуру, що відповідає гексагональній фазі вюрциту ZnO. Дифрактограми проіндексовано картою ICDD

№ 01-036-1451 ($a = 0,3250$ нм, $c = 0,5206$ нм). Основні піки належать площинам (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) і (202). Збільшення кількості іонів La^{+3} в оксиді цинку призводить до зміни, а саме збільшення періоду ґратки (табл. 1, рис. 2). Таке збільшення можна пояснити розмірним фактором – радіус іонів La^{+3} (0,103 нм) більший за радіус Zn^{+2} (0,074 нм).

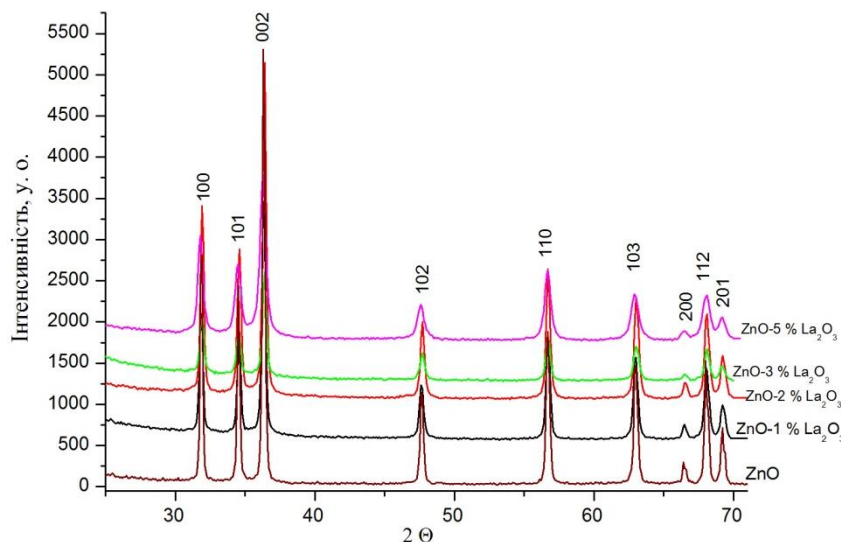


Рис. 1 – Дифрактограми порошків чистого ZnO та легованого 1, 2, 3, 4, 5 % La_2O_3
Fig. 1 – XRD patterns of ZnO and La_2O_3 -doped ZnO nanocomposites.

Таблиця 1

Структурні властивості порошків ZnO, легованих La_2O_3

Table 1.

Structural properties of La_2O_3 -doped ZnO nanocomposites.

Зразок	Параметри елементарної комірки $\sigma \pm 0.0002$, нм		c/a	Об'єм комірки V , нм ³
	a	c		
ZnO	0.3248	0.5200	1.601	0.0475
ZnO-1 % La_2O_3	0.3247	0.5200	1.601	0.0475
ZnO-2 % La_2O_3	0.3244	0.5201	1.603	0.0474
ZnO-3 % La_2O_3	0.3246	0.5201	1.602	0.0475
ZnO-4 % La_2O_3	0.3249	0.5202	1.601	0.0476
ZnO-5 % La_2O_3	0.3247	0.5204	1.604	0.0475

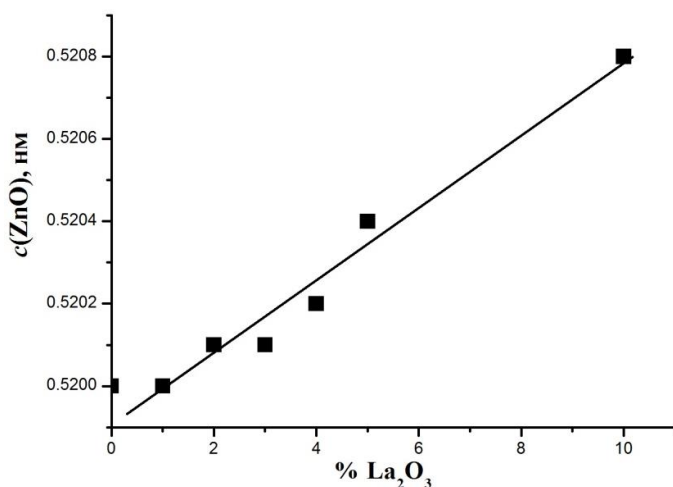


Рис. 2 – Залежність параметра елементарної комірки c оксиду цинку від вмісту La₂O₃

Fig. 2 – Dependence of the unit cell parameter c of zinc oxide on the La₂O₃ content.

Адсорбційно-структурні дослідження

Питому поверхню зразків вимірювали хроматографічним методом низькотемпературної адсорбції аргону за -196 °C (метод БЕТ в одній точці). Значення питомої поверхні дослідного зразка обчислювали за формулою:

$$S_{\text{пит}} = \frac{Sc_{\text{шт}} \cdot F_c \cdot m_c}{F \cdot m},$$

де $S_{\text{пит}}$ і $Sc_{\text{шт}}$ – питома поверхня зразка та стандарту відповідно, м²/г; F і F_c – площа піку десорбції аргону досліджуваного зразка та стандарту відповідно (хроматографічні дані); m і m_c – маса зразка та стандарту відповідно, г. Встановлено, що зі збільшенням вмісту оксиду лантану питома поверхня отриманих нанопорошків зростає (табл. 2).

Дослідження морфології і хімічного складу порошків ZnO, легованих оксидом лантану

Відповідно до СЕМ, синтезовані порошки мають конгломератну структуру. У самому конгломераті спостерігаємо частинки, розмір яких не перевищує 100 нм, рис. 3.

Таблиця 2

Питома поверхня наноконкомпозитів ZnO, легованих La₂O₃

Table 2.

Specific surface area of La₂O₃-doped ZnO nanocomposites.

Зразок	Питома поверхня, м ² /г
ZnO	3,8
ZnO-1 % La ₂ O ₃	7,5
ZnO-2 % La ₂ O ₃	7,7
ZnO-3 % La ₂ O ₃	7,8
ZnO-4 % La ₂ O ₃	7,8
ZnO-5 % La ₂ O ₃	11,8

Морфологія частинок порошків першою чергою залежить від вмісту La³⁺ у матеріалі. У чистому оксиді цинку частинки мають правильну форму розміром від 20 до 50 нм, із середнім розміром 43 нм; також спостерігають поодинокі частинки розміром 5 нм. Введення La³⁺ призвело до характерної зміни морфології частинок та їхніх розмірів. Частинки почали набувати пластинчасту форму, а їхні середні планарні розміри зросли до 64 нм.

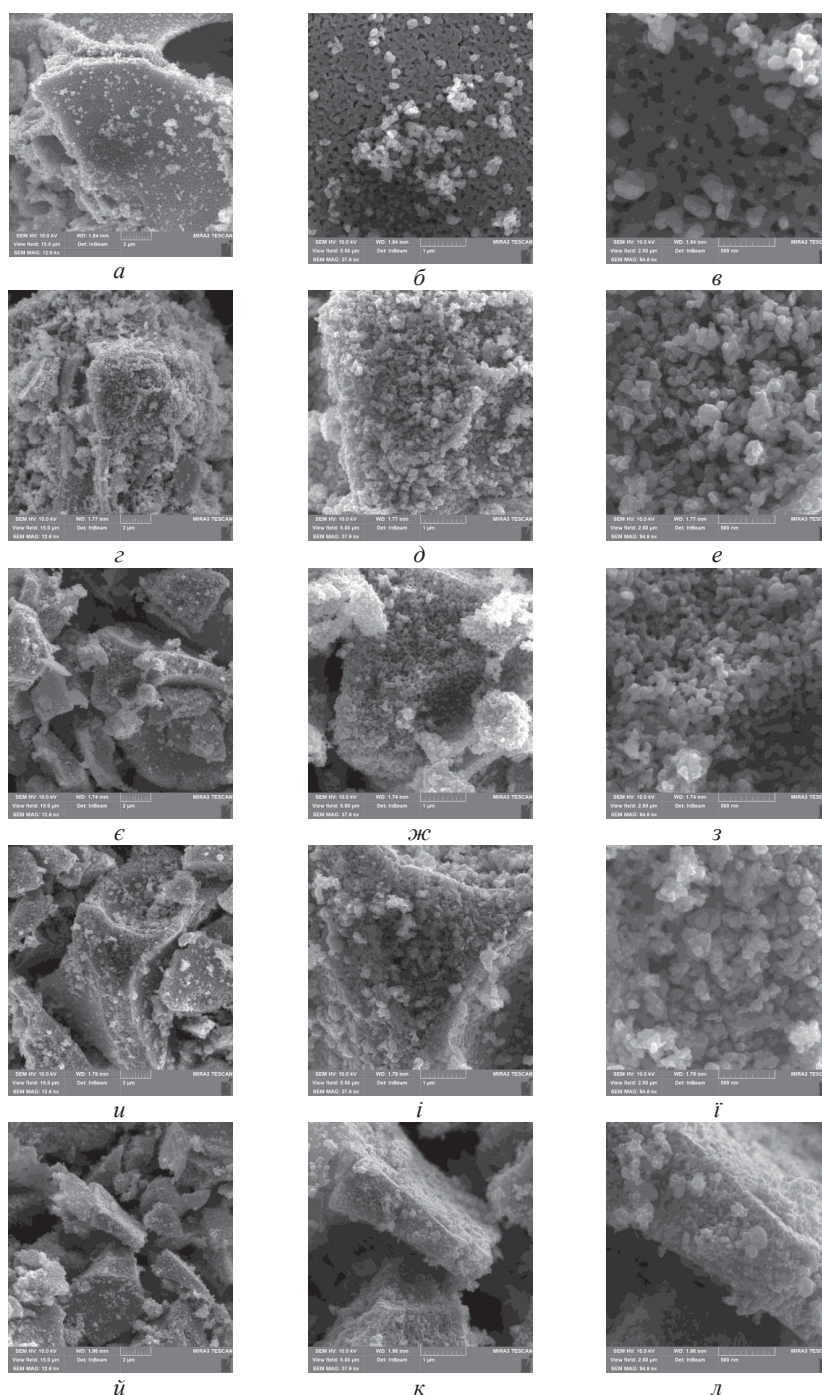


Рис. 3 – Порошки оксиду цинку, легованого оксидом лантану (а, б, в) 1 % La^{3+} , (г, д, е) 2 % La^{3+} , (е, ж, з) 3 % La^{3+} , (и, і, ї) 4 % La^{3+} , (й, к, л) 5 % La^{3+}

Fig. 3 – Powders of pure zinc oxide (a, b, c) and doped with 1 % La^{3+} (d, e, f), 2 % La^{3+} (g, h, i), 3 % La^{3+} (j, k, l), 4 % La^{3+} (m, n, o), 5 % La^{3+} (p, q, r).

Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла

Для дослідження впливу легування La^{3+} на структурні та вібраційні властивості порошків ZnO було проведено вимірювання комбінаційного розсіювання. Відповідно до теорії груп, ZnO зі структурою вюрциту належить до просторової групи C_{6v}^4 з двома формульними одиницями на елементарну комірку. Елементарна комірка ZnO складається з чотирьох атомів, кожен з яких займає позицію C_{3v} , що веде до 12 фононних гілок (дев'яти оптичних і трьох акустичних). Незвідний вираз оптичних фононів подають як $\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$. Моді A_1 і E_1 є полярними і їх можна поділити на поперечно-оптичні (TO) і поздовжні оптичні (LO) фонони, тоді як моді B_1 є раманівськими неактивними [26]. Інтенсивність цих смуг залежить від перерізу розсіювання цих мод. Неполарні моді E_2 є раманівськими

активними і мають два хвильові числа, а найнижче – E_2^{low} і високе – E_2^{high} , пов'язані з рухом підґраток цинку (Zn) і кисню (O) відповідно.

На рис. 4 показано спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) для нелегованих та легованих оксидом лантану нанопорошків оксиду цинку. У зразках виявлено типові чіткі смуги комбінаційного розсіювання E_2^{high} і E_2^{low} , спостерігаємо смуги A_1^{TO} , A_1^{LO} .

Встановлено, що лантан-індуковані смуги зміщено – 105, 191, 411 cm^{-1} (рис. 4). У зразках з оксидом лантану зі збільшенням концентрації спостерігаємо уширення і зміщення смуги E_2^{high} у низькочастотну область. Помітне збільшення інтенсивності компоненти A_1^{LO} при збільшенні концентрацій оксиду лантану в порошках. Це підтверджує, що іони La^{3+} заміщують позиції Zn^{2+} у структурі ZnO.

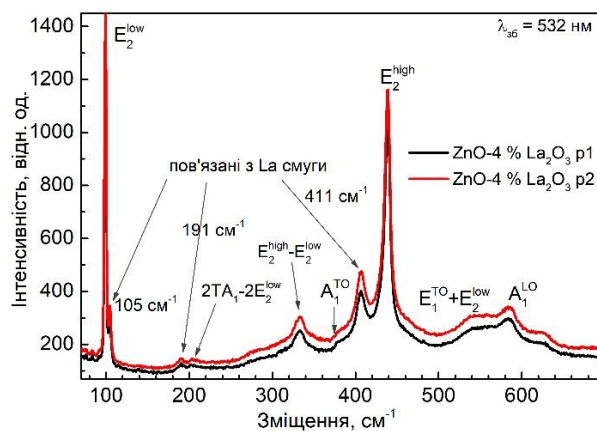
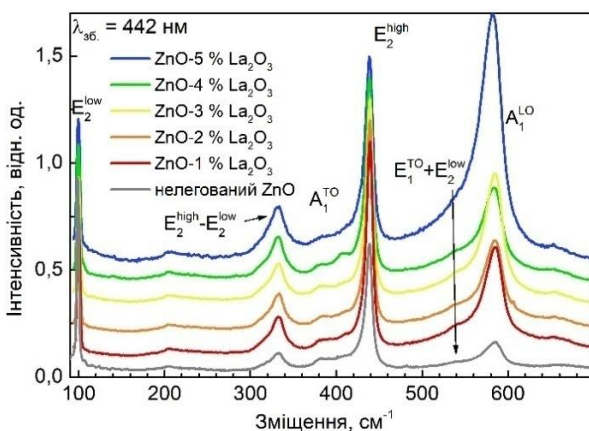


Рис. 4 – Спектри комбінаційного розсіювання світла порошків оксиду цинку, легованого La^{3+}

Fig. 4 – Raman scattering spectra of ZnO powders doped with La^{3+}

Дослідження фотолюмінесценції

У спектрах фотолюмінесценції порошків ZnO спостерігали випромінювання

на краю забороненої зони близько 389 нм і глибоке випромінювання, пов'язане з переходами від дефектів на 560 нм [27]. Віднос-

но вузький максимум в УФ-області близько 385 нм у зразках відповідає випромінюванню під час рекомбінації вільних екситонів [28]. Зі збільшенням концентрації La_2O_3 спостерігаємо смуги при 400 нм, зумовлені появою домішок, які викликають дефекти міжвузлового цинку та цинкових вакансій та їхнє розширення зі зсувом у довгохвильову область (рис. 5).

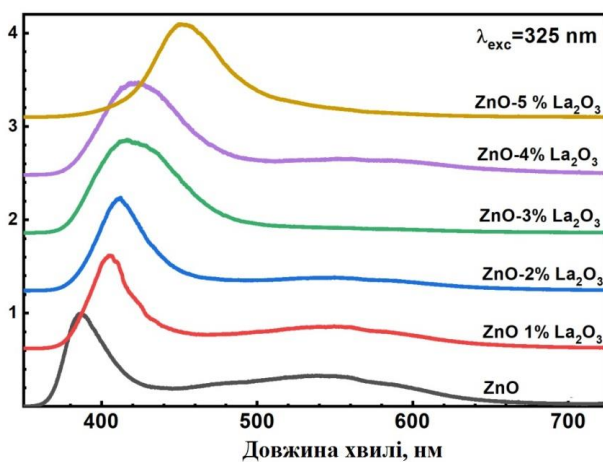


Рис. 5 – Спектри фотолюмінесценції нанопорошків ZnO та ZnO легованого La_2O_3 (1–5%)

Fig. 5 – Photoluminescence spectra of ZnO and La-doped ZnO (1–5%) nanopowders.

Дослідження фотокаталітичної активності порошків оксиду цинку, легованого оксидом лантану

Досліджено фотокаталітичну активність нелегованих та легованих 1–5 % оксидом лантану нанопорошків (НП) ZnO шляхом розкладання водного розчину барвника метилового оранжевого (МО). Метилловий оранжевий належить до групи органічних азобарвників, які широко використовують у поліграфічній, текстильній та інших галузях промисловості. Його потрапляння в

навколишнє середовище має токсичну дію на живі організми і, зокрема, канцерогенну дію на людину [29]. Для дослідження фотокаталітичної активності НЧ ZnO, легованих La_2O_3 , порошковий каталізатор диспергували у водному розчині МО (10 мг/л) та опромінювали лампою Osram Ultra-Vitalux потужністю 300 Вт упродовж 30, 60 с, 90 і 120 хв.

На рис. 6 представлено кінетику фотодеградації барвника МО НП ZnO та легованих La_2O_3 .

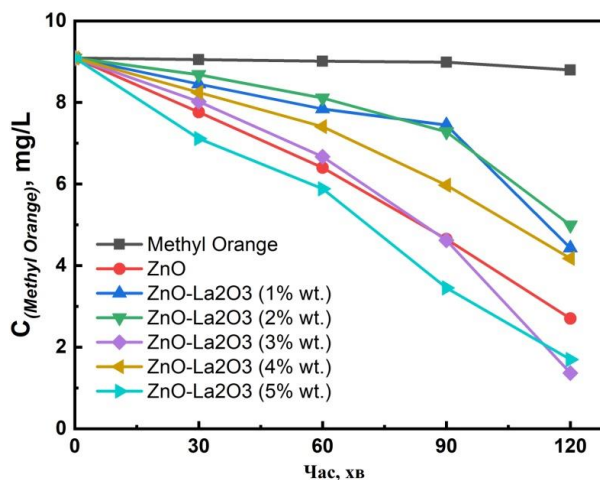


Рис. 6 – Кінетика фотодеградації метилового оранжевого порошками ZnO, легованими оксидом лантану (1–5 %)

Fig. 6 – Kinetics of MO dye photodegradation by undoped and La_2O_3 -doped ZnO nanopowders (1–5 %).

Отримані результати показали, що НЧ ZnO, леговані La^{3+} , залежно від кількості оксиду лантану мають нижчу і вищу фотокаталітичну активність порівняно з нелегованими НЧ ZnO. Фотокаталітична ефективність порошків чистого оксиду цинку становить 70 % після 120 хв опромінення.

Водночас ФКА порошок оксиду цинку, легованих оксидом лантану 3 і 5 мас.%, становить ~83 і 8 % відповідно. Для порошок оксиду цинку з меншим вмістом оксиду лантану (1–4 мас.%) цей показник знизився до ~50 % (рис. 7).

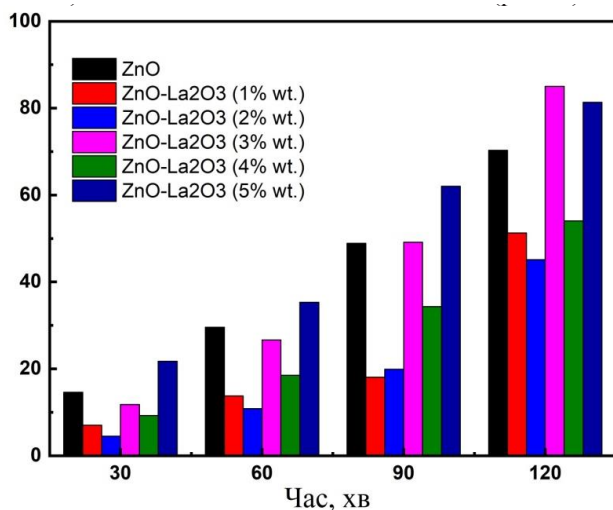


Рис. 7 – Ефективність деградації (%) метилового оранжевого порошками ZnO та ZnO- La_2O_3 (1–5 %)

Fig. 7 – Degradation efficiency (%) of Methyl Orange by ZnO and ZnO- La_2O_3 (1–5 %).

Причиною зниження фотокаталітичної активності нанопорошків ZnO, легованих La^{3+} , порівняно з чистим ZnO може бути збільшення розміру частинок ZnO після легування оксидом лантану. З отриманих результатів можна зробити висновок, що оптимальна концентрація легуючої добавки La^{3+} становить не більше 3–5 % мас. Тому вибір умов отримання (спосіб і концентрація) легованих порошок оксиду цинку відіграє важливу роль у створенні матеріалу з необхідними фотокаталітичними властивостями. У цьому випадку зниження фотокаталітичних властивостей також може

мати практичне значення. Для уповільнення розкладання пігментів під дією УФ-випромінювання перспективним є використання матеріалів на основі оксиду цинку зі зниженою фотокаталітичною активністю.

Кінетику реакції руйнування барвника МО можна описати моделлю псевдопершого порядку для низьких концентрацій барвника $\ln(\frac{C}{C_0}) = -k \cdot t$, де C_0 і C – концентрації МО в момент часу $t=0$ і певний час t , k – константа швидкості псевдопершого порядку. Побудовано залежність $\ln(\frac{C}{C_0})$ від часу опромінення, з нахилу якої було розраховано константу швидкості деградації K . Залежність $\ln(\frac{C}{C_0})$ від часу опромінення дозволяє оцінити швидкість фотодеградації барвника МО, яку представлено у вигляді діаграми на рис. 8.

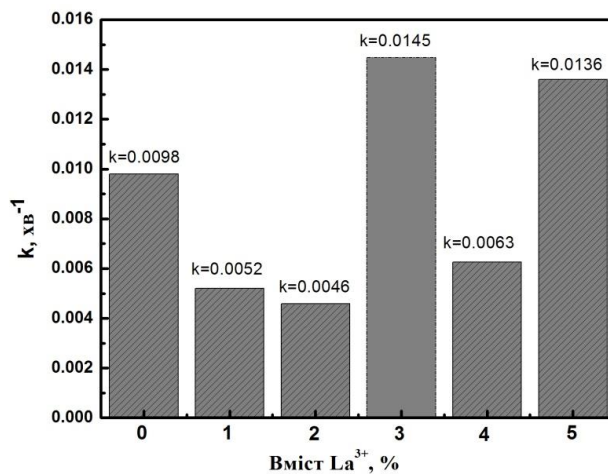
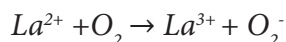
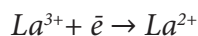
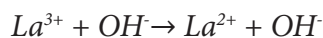
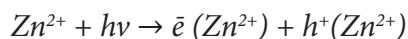
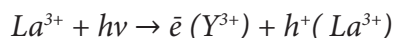


Рис. 8 – Константа швидкості порошоків ZnO, легованими оксидом лантану (1–5 %)

Fig. 8 – Degradation rate constant (k) versus La^{3+} content in ZnO nanopowders.

Залежності були лінійними у всьому часовому діапазоні 30–120 хв, а обчислені значення константи швидкості деградації K для легованих оксидом лантану зразків мають значення в межах 0,0046–0,0145 хв⁻¹, для нелегованих – 0,0098 хв⁻¹. Збільшення фотокаталітичної активності легованих оксидом лантану порошків зумовлено в цьому випадку зменшенням розмірів наночастинок порошку і, своєю чергою, – збільшенням питомої поверхні.

Фотокаталітичні реакції протікають за допомогою радикалів $\text{OH}\cdot$ і O_2^- , сформованих на поверхні HC ZnO , легованих La^{3+} [30]. Під час фотокаталізу іон La^{3+} поглинає електрон і пригнічує електронно-діркову рекомбінацію, сприяючи наступним окисно-відновним реакціям:



Супероксид-іони O_2^- викликають реакцію розкладання, як зазначено вище. Фотонному поглинанню МО сприяє наявність іонів La^{3+} , оскільки ці іони захоплюють електрони та пригнічують електронно-діркову рекомбінацію. Збільшення енергії забороненої зони позитивно впливає на активність фотокаталізу через вищий окисно-відновний потенціал фотоіндукованих

електронно-діркових пар. Таким чином, енергія забороненої зони та дефектні стани є визначальним фактором покращення фотокаталітичної активності.

ВИСНОВКИ. Показано, що нанокомпозити ZnO , леговані оксидом лантану (1–5 %) характерні вюрцитною структурою кристалічної решітки. Збільшення кількості La^{3+} в оксиді цинку призводить до збільшення періоду решітки. За даними скануючої електронної мікроскопії, синтезовані порошки мають конгломератну структуру. Встановлено, що морфологія частинок порошку, першою чергою, залежить від вмісту в матеріалі La^{3+} . Зі збільшенням вмісту оксиду лантану частинки почали набувати пластинчастої форми, а їхні середні розміри зросли до 79 нм. Збільшення кількості La^{3+} в оксиді цинку призводить до збільшення питомої поверхні (з 3,8 до 11,8 м²/г). У наших дослідженнях було показано, що легування ZnO оксидом лантану (1–5 %) призводить як до зниження, так і до підвищення фотокаталітичної активності отриманих нанокомпозитів. Результатами досліджень комбінаційного розсіювання та фотолюмінесценції підтверджено, що зниження фотокаталітичної активності нанопорошків ZnO , легованих оксидом лантану, може бути пов'язано з появою великої кількості дефектів у структурі ZnO .



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України наукового проекту 0122U002149 «Створення перспективних матеріалів на основі ZnO , легованих РЗЕ для застосування їх у каталізі».

STRUCTURE, OPTICAL PROPERTIES AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF UNDOPED, La₂O₃-DOPED ZnO NANOCOMPOSITES.

**O. V. Chudinovych^{1,2}, L. A. Myroniuk¹,
D. V. Myroniuk¹, O. I. Olifan¹,
I. M. Danylenko³**

¹I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, NAS of Ukraine,
3, Omeliana Pritsaka St., 03142, Kyiv, Ukraine,
e-mail: chudinovych_olia@ukr.net

²National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»,
37, Peremohy Ave., 03056, Kyiv, Ukraine;

³V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of the NAS of Ukraine,
41 Nauky Av., Kyiv, 03039, Ukraine,

*E-mail: chudinovych_olia@ukr.net

La-doped ZnO nanocomposites with different content of La₂O₃ (1–5%) were obtained by the Pechini method from their nitrate solutions. The solutions of Zn²⁺ and La³⁺ nitrates were preliminarily obtained by dissolving of zinc and lanthanum oxides with a content of the main component of 99.99% in nitric acid.

The influence of lanthanum doping on the microstructure, morphology, optical properties and photocatalytic activity of the ZnO nanopowders were examined. The properties of the nanopowders were studied by using X-ray phase analysis, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy. The samples were subjected to X-ray powder diffraction using a DRON-3 diffractometer (Cu-K α radiation) at room temperature. The scan angle was 0.05–0.1 ° in the range 2 θ = 15–90 °. X-ray phase ana-

lysis confirms the formation of single phase of La₂O₃-doped ZnO powders on diffractograms. Raman light scattering and photoluminescence spectra were recorded using a Horiba Jobin-Yvon T64000 spectrometer equipped with a CCD detector at room temperature in the inverse scattering geometry.

According to SEM results, the powders characterized a conglomerate structure. The undoped ZnO has an average particle size of 43 nm, while the average particle size of La³⁺-doped ZnO ranges from 64 to 80 nm. It was established that the morphology of powder particles primarily depends on the content of La³⁺ in the material. An increase in the amount of La³⁺ in zinc oxide leads to an increase in the specific surface area (from 3.8 to 11.8 m²/g). In the photoluminescence spectra of ZnO powders, with increasing La₂O₃ concentration, bands at 400 nm are observed due to the appearance of impurities that cause of interstitial zinc and zinc vacancy defects and their broadening with a shift to the long-wave region.

Photocatalytic properties of ZnO powders doped with lanthanum oxide were investigated using Methyl Orange as a model dye under Osram Ultra-Vitalux lamp (300 W) irradiation. A present result indicates that the obtained powders are potential candidate for the practical application in photocatalysis.

Keywords: ZnO-La₂O₃ nanopowders, zinc oxide, lanthanum oxide, photocatalysis, degradation.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gupta J., Hassan P. A., Barick K. C. Structural, photoluminescence, and photocatalytic properties of Mn and Eu co-doped ZnO nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 2021.

- 42(2). P. 926–931.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.837>
2. Zong Y., Li Z., Wang X., Ma J., Men Y. Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles. *Ceramics International*, 2014. 40. P. 10375–10382.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.123>
 3. Zhao Z., Song J.-L., Zheng J.-H., Lian J.-S. Optical properties and photocatalytic activity of Nd-doped ZnO powders. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014. 24. P. 1434–1439.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63209-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63209-X)
 4. Kumar S., Sahare P. D. Nd-doped ZnO as a multifunctional nanomaterial. *Journal of Rare Earths*, 2013. 30. 761–768.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60126-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60126-4)
 5. Zhao Z., Song J.L., Zheng J.H., Lian J.S. Optical properties and photocatalytic activity of Nd-doped ZnO powders. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014. 24. P. 1434–1439.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63209-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63209-X)
 6. Zhou Y., Lu S.X., Xu W.G. Photocatalytic activity of Nd-doped ZnO for the degradation of C.I. Reactive Blue 4 in aqueous suspension. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2009. 28. P. 226–233.
<https://doi.org/10.1002/EP.10318>
 7. Satpal S.B., Athawale A.A. Synthesis of ZnO and Nd doped ZnO polyscales for removal of rhodamine 6G dye under UV light irradiation. *Materials Research Express*, 2018. 5.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/AAD26C>. 085501.
 8. Sin J.C. Lam SM. One-dimensional ZnO nanorods doped with neodymium for enhanced resorcinol degradation under sunlight irradiation. *Chemical Engineering Communications*, 2018. 205. P. 311–324.
<https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1387855>. 24.
 9. Samanta A., Goswami M. N., Mahapatra P. K. Influence of Nd³⁺ doping in ZnO nanoparticles to enhance the optical and photocatalytic activity. *Materials Research Express*, 2019. 6. P. 065031.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0c25>
 10. Kayani Z. N., Amir B., Riaz S., Naseem S. Antibacterial, magnetic, optical and dielectric analysis of novel La₂O₃ doped ZnO thin films. *Optical Materials*, 2020. 109. P. 110–287.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110287>
 11. Li C., Hun R., Qin L., Ding R., Li X., Wu H. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/La₂O₃ composite modified by potassium for phenol degradation. *Materials Letters*, 2013. 113. P. 190–194.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.09.050>
 12. Kayani Z. N., Amir B., Riaz S. Antibacterial, magnetic, optical and dielectric analysis of novel La₂O₃ doped ZnO thin films. *Optical Materials*, 2020. 109. P. 110–287.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110287>
 13. Hsieh P.-T., Chuang R.-K., Chang C.-Q., Wang C.-M., Chang S.-J. Optical and structural characteristics of yttrium doped ZnO films using sol-gel technology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2011. 58(1). P. 42–47.
<https://doi.org/10.1007/s10971-010-2352-0>
 14. Sanoop P.K., Anas S., Ananthakumar S. Synthesis of yttrium doped nanocrystalline ZnO and its photocatalytic activity in methylene blue degradation. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016. 9(2). P. 1618–1626.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.023>
 15. Divya N. K., Pradyumn P. P. Solid state synthesis of erbium doped ZnO with excellent photocatalytic activity and enhanced visible light emission. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016. 41. P. 428–435.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.10.004>
 16. Zong Y., Li Z., Wang X., Ma J., Men Y. Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles. *Ceramics International*, 2014. 40(7). P. 10375–10382.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.123>

17. Chudinovych, O. V., Myroniuk, D. V., Myroniuk, L. A., Shyrokov, O. V., Danylenko, I. M. Structure, optical properties and photocatalytic activity of undoped, Nd₂O₃-doped ZnO nanocomposites. *Functional Materials*, 2023. 30. P. 1–7.
<https://doi.org/10.15407/fm30.02.1>
18. Boltenev I.S., Kolobkova E.V., Evstropiev S.K. Synthesis and characterization of transparent photocatalytic ZnO-Sm₂O₃ and ZnO-Er₂O₃ coatings. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2018. 367. P. 458–464.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.09.016>
19. Jia T., Wang W., Long F. Fabrication, characterization and photocatalytic activity of La-doped ZnO nanowires. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. 484(1–2). P. 410–415.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.153>
20. Li C., Hun R., Qin L., Ding R., Li X., Wu H. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/La₂O₃ composite modified by potassium for phenol degradation. *Materials Letters*, 2013. 113. P. 190–194.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.09.050>
21. Clament Sagaya Selvam N., Judith Vijaya J., John Kennedy L. Comparative studies on influence of morphology and La doping on structural, optical, and photocatalytic properties of zinc oxide nanostructures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013. 407. P. 215–224.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.06.004>
22. Bokoy G.B., Poray-Koshits M.A. X-ray diffraction analysis. 1964. University of Moscow (in Russian).
23. Sidorenko S.I., Barabash R.I. Modern X-ray diffraction analysis of real crystals. 1997. Naukova Dumka, Kiev (in Ukrainian).
24. Liu Y., Wei S., Gao W. Ag/ZnO heterostructures and their photocatalytic activity under visible light: Effect of reducing medium. *Journal of Hazardous Materials*, 2015. 287. P. 59–68.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.045>
25. Ahmad M., Ahmed E., Zhang Y., Khalid N. R., Xu J., Ullah M., Hong Z. Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis. *Current Applied Physics*, 2013. 13. P. 697–704.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.11.008>
26. Damen T. C., Porto S.P. S., Tell B. Raman effect in zinc oxide. *Physical Review*, 1996. 142. P. 570.
<http://dx.doi.org/10.1103/physrev.142.570>
27. Schneider L., Halm S., Bacher G., Roy A., Kruis F.E. *Physica Status Solidi C*, 2006. 3. P. 1014–1017.
<https://doi.org/10.1002/pssc.200564705>
28. Yang J., Wang R., Yang L., Lang J., Wei M., Gao M., Liu X., Cao J., Li X., Yang N. Tunable deep-level emission in ZnO nanoparticles via yttrium doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. 509. P. 3606–3612.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.102>
29. Zamiri R., Lemos A.F., Reblo A., Ahangar H. A., Ferreira J.M.F. Effects of rare-earth (Er, La and Yb) doping on morphology and structure properties of ZnO nanostructures prepared by wet chemical method. *Ceramics International*, 2014. 40. P. 523–529.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.034>
30. Munawar T., Mukhtar F., Shahid Nadeem M., Mahmood K., Hasan M., Hussain A., Ali A., Arshad M.I., Iqbal F. Novel direct dual-Z-scheme ZnO-Er₂O₃-Nd₂O₃@reduced graphene oxide heterostructured nanocomposite: Synthesis, characterization and superior antibacterial and photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123249>

REFERENCES

1. Gupta J., Hassan P. A., Barick K. C. Structural, photoluminescence, and photocatalytic properties of Mn and Eu co-doped ZnO nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*. 2021. 42(2): 926–931.

- <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.837>
2. Zong Y., Li Z., Wang X., Ma J., Men Y. Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles. *Ceramics International*. 2014. **40**: 10375–10382.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.123>
 3. Zhao Z., Song J.-L., Zheng J.-H., Lian J.-S. Optical properties and photocatalytic activity of Nd-doped ZnO powders. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2014. **24**: 1434–1439.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63209-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63209-X)
 4. Kumar S., Sahare P. D. Nd-doped ZnO as a multifunctional nanomaterial. *Journal of Rare Earths*. 2013. **30**: 761–768.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60126-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60126-4)
 5. Zhao Z., Song J.L., Zheng J.H., Lian J.S. Optical properties and photocatalytic activity of Nd-doped ZnO powders. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2014. **24**: 1434–1439.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63209-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63209-X)
 6. Zhou Y., Lu S.X., Xu W.G. Photocatalytic activity of Nd-doped ZnO for the degradation of C.I. Reactive Blue 4 in aqueous suspension. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2009. **28**: 226–233.
<https://doi.org/10.1002/EP.10318>
 7. Satpal S.B., Athawale A.A. Synthesis of ZnO and Nd doped ZnO polyscales for removal of rhodamine 6G dye under UV light irradiation. *Materials Research Express*. 2018. **5**.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/AAD26C.085501>
 8. Sin J.C. Lam SM. One-dimensional ZnO nanorods doped with neodymium for enhanced resorcinol degradation under sunlight irradiation. *Chemical Engineering Communications*. 2018. **205**: 311–324.
<https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1387855>
 9. Samanta A., Goswami M. N., Mahapatra P. K.. Influence of Nd³⁺ doping in ZnO nanoparticles to enhance the optical and photocatalytic activity. *Materials Research Express*. 2019. **6**: 065031.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0c25>
 10. Kayani Z. N., Amir B., Riaz S., Naseem S. Antibacterial, magnetic, optical and dielectric analysis of novel La₂O₃ doped ZnO thin films. *Optical Materials*. 2020. **109**: 110–287.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110287>
 11. Li C., Hun R., Qin L., Ding R., Li X., Wu H. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/La₂O₃ composite modified by potassium for phenol degradation. *Materials Letters*. 2013. **113**: 190–194.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.09.050>
 12. Kayani Z. N., Amir B., Riaz S. Antibacterial, magnetic, optical and dielectric analysis of novel La₂O₃ doped ZnO thin films. *Optical Materials*. 2020. **109**: 110–287.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110287>
 13. Hsieh P.-T., Chuang R.-K., Chang C.-Q., Wang C.-M., Chang S.-J. Optical and structural characteristics of yttrium doped ZnO films using sol-gel technology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2011. **58**(1): 42–47.
<https://doi.org/10.1007/s10971-010-2352-0>
 14. Sanoop P.K., Anas S., Ananthakumar S. Synthesis of yttrium doped nanocrystalline ZnO and its photocatalytic activity in methylene blue degradation. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016. **9**(2): 1618–1626.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.023>
 15. Divya N. K., Pradyumn P. P. Solid state synthesis of erbium doped ZnO with excellent photocatalytic activity and enhanced visible light emission. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016. **41**: 428–435.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.10.004>
 16. Zong Y., Li Z., Wang X., Ma J., Men Y. Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles. *Ceramics International*. 2014. **40**(7): 10375–10382.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.123>

17. Chudinovych, O. V., Myroniuk, D. V., Myroniuk, L. A., Shyrokov, O. V., Danylenko, I. M. Structure, optical properties and photocatalytic activity of undoped, Nd₂O₃-doped ZnO nanocomposites. *Functional Materials*. 2023. **30**: 1–7. <https://doi.org/10.15407/fm30.02.1>
18. Boltenev I.S., Kolobkova E.V., Evstropiev S.K. Synthesis and characterization of transparent photocatalytic ZnO-Sm₂O₃ and ZnO-Er₂O₃ coatings. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*. 2018. **367**: 458–464. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.09.016>
19. Jia T., Wang W., Long F. Fabrication, characterization and photocatalytic activity of La-doped ZnO nanowires. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. **484**(1–2): 410–415. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.153>
20. Li C., Hun R., Qin L., Ding R., Li X., Wu H. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/La₂O₃ composite modified by potassium for phenol degradation. *Materials Letters*. 2013. **113**: 190–194. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.09.050>
21. Clament Sagaya Selvam N., Judith Vijaya J., John Kennedy L. Comparative studies on influence of morphology and La doping on structural, optical, and photocatalytic properties of zinc oxide nanostructures. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013. **407**: 215–224. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.06.004>
22. Bokoy G.B., Poray-Koshits M.A. X-ray diffraction analysis. 1964. University of Moscow (in Russian).
23. Sidorenko S.I., Barabash R.I. Modern X-ray diffraction analysis of real crystals. 1997. Naukova Dumka, Kiev (in Ukrainian).
24. Liu Y., Wei S., Gao W. Ag/ZnO heterostructures and their photocatalytic activity under visible light: Effect of reducing medium. *Journal of Hazardous Materials*. 2015. **287**: 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.045>
25. Ahmad M., Ahmed E., Zhang Y., Khalid N. R., Xu J., Ullah M., Hong Z. Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis. *Current Applied Physics*. 2013. **13**: 697–704. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.11.008>
26. Damen T. C., Porto S.P. S., Tell B. Raman effect in zinc oxide. *Physical Review*. 1996. **142**: 570. <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.142.570>
27. Schneider L., Halm S., Bacher G., Roy A., Kruis F.E. *Physica Status Solidi C*. 2006. **3**: 1014–1017. <https://doi.org/10.1002/pssc.200564705>
28. Yang J., Wang R., Yang L., Lang J., Wei M., Gao M., Liu X., Cao J., Li X., Yang N. Tunable deep-level emission in ZnO nanoparticles via yttrium doping. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. **509**: 3606–3612. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.102>
29. Zamiri R., Lemos A.F., Reblo A., Ahangar H. A., Ferreira J.M.F. Effects of rare-earth (Er, La and Yb) doping on morphology and structure properties of ZnO nanostructures prepared by wet chemical method. *Ceramics International*. 2014. **40**: 523–529. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.034>
30. Munawar T., Mukhtar F., Shahid Nadeem M., Mahmood K., Hasan M., Hussain A., Ali A., Arshad M.I., Iqbal F. Novel direct dual-Z-scheme ZnO-Er₂O₃-Nd₂O₃@reduced graphene oxide heterostructured nanocomposite: Synthesis, characterization and superior antibacterial and photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123249>

Стаття надійшла 05.11.2023.