

УДК 544.463

## Фотокаталитические свойства диоксида олова, допированного соединениями хрома(III), серебра и цинка, в реакциях окисления органических субстратов при действии видимого света

С. В. Халамейда<sup>1</sup>, М. Н. Самсоненко<sup>1</sup>, В. В. Сидорчук<sup>1</sup>,  
В. Л. Старчевский<sup>2</sup>, О. И. Закутевский<sup>1</sup>, О. Ю. Хижун<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины  
ул. Наумова, 13, Киев 03164, Украина. E-mail: svkhal@ukr.net

<sup>2</sup> Институт химии и химических технологий, Национальный университет «Львовская политехника»  
ул. С. Бандеры, 12, Львов 79013, Украина

<sup>3</sup> Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины  
ул. Кржижановского, 3, Киев 03680, Украина

*Показано, что предварительная сонохимическая активация влажных гелей оксида олова в присутствии добавок оксида хрома(III), нитрата серебра и ацетата цинка с последующей их термообработкой приводит к изменению параметров пористой и кристаллической структуры полученных образцов SnO<sub>2</sub>, допированного соединениями этих металлов. Допированные образцы по сравнению с недопированным SnO<sub>2</sub> характеризуются меньшей шириной запрещенной зоны и более интенсивным поглощением в видимом спектральном диапазоне. Среди исследованных материалов Ag/SnO<sub>2</sub> проявляет самую высокую фотокаталитическую активность в реакции окисления родамина Б, сафранина Т, метилоранжа и фенола при действии видимого света.*

**Ключевые слова:** диоксид олова, ультразвуковая обработка, допирование, фотокаталитическая активность, фотолюминесценция.

Диоксид олова — широкозонный полупроводник, используемый в качестве ионообменников, фотокатализаторов, материалов для газовых сенсоров, солнечных батарей с сенсibilизированными красителями [1—5]. Свойства SnO<sub>2</sub>, применяемого для этих нужд, зависят от его удельной поверхности, пористой и кристаллической структуры, электронных характеристик, в частности от ширины запрещенной зоны. Требуемые параметры могут быть получены путем изменения условий его синтеза и последующей обработки, а также допирования катионами и анионами. Известно, что допирование (введение в структуру добавок, т. е. дефектов) способствует улучшению сенсорных и фотокаталитических свойств оксидов, прежде всего под действием видимого света [6, 7]. Однако этот подход недостаточно изучен для диоксида олова [8—10]. Имеющиеся в литературе работы посвящены, как правило, изучению сенсорных свойств допированного SnO<sub>2</sub> или его фото-

каталитической активности под действием УФ-излучения. Поэтому целью настоящей работы является исследование возможности регулирования параметров пористой и кристаллической структуры при допировании SnO<sub>2</sub> путем ультразвуковой обработки (УЗО) его влажных гелей. Этот подход использован впервые. Его преимущества в том, что во время УЗО реализуются низкотемпературные гидротермальные условия, а обработка на стадии влажного геля позволяет регулировать физико-химические свойства в более широких пределах. Цель работы состоит также в оценке активности полученных допированных образцов в процессах фотодеградации при облучении видимым светом.

### Экспериментальная часть

Исходный SnO<sub>2</sub> осаждали из водного раствора SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O с помощью мочевины (гомогенное осаждение) в виде гелеобразного осадка. Значение pH в

конец осаждения составляло 8. После созревания в маточном растворе гель отмывали дистиллированной водой до отсутствия в промывной воде хлорид-ионов. Затем гель уплотняли на фильтре до влажности 80 %. Допирование выполняли путем ультразвуковой обработки (УЗО) смеси влажного геля с допирующей добавкой при частоте 22 кГц и температуре 90 °С в течение 2 ч с использованием низкочастотного ультразвукового генератора УЗД-22/44. В качестве допантов использовали нитрат серебра, оксид хрома(III) и ацетат цинка ввиду того, что соединения этих металлов широко используются как катализаторы и допанты диоксида титана [6, 7]. Эти добавки оказывают соответственно сильное, среднее и слабое влияние на активность  $\text{SnO}_2$ . Их содержание в полученной композиции составляет 5 % мас. в расчете на оксиды. Допированные гели сушили при 20 °С в течение 50 ч, а затем подвергали термообработке (ТО) на воздухе при 300 и 400 °С на протяжении 3 ч. Режимы ТО соответствуют терморазложению ацетата цинка и нитрата серебра и полному удалению примесей.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен с использованием дифрактометра «Philips PW 1830» ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Кривые ДТА-ТГ записаны на приборе «Derivatograph-C» системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в интервале температур 20–1000 °С при скорости нагревания 10 °С/мин. ИК-спектры в области 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  получены на спектрометре «Spectrum-One» («Perkin-Elmer»), спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) — на спектрометре «UHV-Analysis-System» (SPES, Германия), спектры фотolumинесценции — на спектрометре LS-55 («Perkin-Elmer»). В последнем случае длина волны возбуждения 280, 300 и 330 нм (во всех случаях получены идентичные спектры). Эти значения выбраны исходя из положения края поглощения для  $\text{SnO}_2$ , как предложено авторами [11, 12]. Электронные спектры в ультрафиолетовой и видимой области для порошков  $\text{SnO}_2$  записаны в режиме диффузного отражения на УФ-вид спектрометре «Lambda 35» («Perkin-Elmer»). Коррекция базовой линии осуществлялась с помощью сертифицированного стандарта отражения Spectralon. Превращение спектров в координаты уравнения Кубелки — Мунка проведено с использованием программного обеспечения, поставляемого вместе со спектрометром. Край поглощения  $\lambda$  определялся стандартным графическим способом из этих спектров. Ширина запрещенной зоны  $E_g$  рассчитывалась по уравнению Планка. Пористую структуру исследовали на основе изотерм адсорбции-десорбции азота, полученных с использованием анализатора ASAP 2405N («Micromeritics Instrument Corp.»).

Удельную поверхность  $S$ , объем мезо- и микропор  $V_{\text{ме}}$  и  $V_{\text{ми}}$  рассчитывали с помощью БЭТ, ВЖН и  $t$ -методов соответственно. Общий объем пор определяли пропиткой этанолом гранул образца, высушенного при 150 °С. Размер мезопор  $d_{\text{ме}}$  рассчитывали из кривых распределения объема пор по размерам, построенных на основе десорбционной ветви изотерм.

Испытание фотокаталитической активности проведено путем деградации в водных растворах нескольких субстратов: красителей родамин Б (RhB), сафранин Т (ST) и метилоранж (МО) с концентрацией  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л и фенола ( $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л). Деградацию проводили в стеклянном реакторе с использованием светодиодной лампы Cool Daylight («Philips») мощностью 100 Вт, которая излучает исключительно в видимой области и спектр которой имеет широкую полосу 500–700 нм с максимумом при 565 нм. Использовано соотношение 80 мг фотокатализатора на 80 мл раствора субстрата. Исходный раствор и аликвоты дисперсии, отобранные через определенные промежутки времени, после центрифугирования анализировали спектрофотометрически при  $\lambda_{\text{макс}} = 553, 520, 465$  и  $269$  нм для RhB, ST, МО и фенола соответственно. Расчет констант скорости фотодegradации  $K_d$  основан на изменении концентрации растворов красителей во времени (5–600 мин) после установления адсорбционного равновесия и последующего облучения.

### Результаты и обсуждение

В соответствии с результатами термогравиметрического и рентгенофазового анализа исходный ксерогель является оксигидроксидом олова  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  и имеет слабокристаллическую структуру. Ультразвуковая обработка и прокаливание приводят к удалению OH-групп, в результате чего полученные образцы имеют состав, близкий к  $\text{SnO}_2$ . Это подтверждается данными ДТА-ТГ и РФЭС. Так, потеря массы в интервале температур 200–600 °С составляет 10,8 и 0,7 % мас. для исходного и прокаленного при 400 °С ксерогеля. Соотношение Sn/O на поверхности, рассчитанное из спектров РФЭС, составляет 1,98 для этого же образца. РФА показывает, что допированные и прокаленные образцы имеют более совершенную кристаллическую структуру по сравнению с исходным ксерогелем. Так, происходит 2–3-кратный рост размера кристаллитов  $D_{110}$ , рассчитанный по формуле Шеррера (таблица). В то же время методом РФА не зафиксировано наличие отдельных кристаллических фаз допирующих добавок, что свидетельствует о том, что допанты достаточно однородно распределены в структуре  $\text{SnO}_2$ , очевидно, вследствие диспергирующего действия

**Параметры пористой структуры и свойства образцов ксерогеля SnO<sub>2</sub> после обработки и введения допирующих добавок**

Номер образца	Условия обработки	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ме}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ми}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_{\text{ме}}, \text{ нм}$	$D_{110}, \text{ нм}$	$E_g, \text{ эВ}$	$K_d \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$
1	Исходный	179	0,10	0,01	0,09	3,2	2,0	4,0	1,1
2	+ УЗО 90 °С	182	0,10	0,02	0,08	3,2	2,0	3,8	2,7
3	+ УЗО 90 °С + ТО 300 °С	125	0,10	0,06	0,04	3,3	4,0	3,7	0,2
4	+ УЗО 90 °С + ТО 400 °С	83	0,11	0,11	—	3,8	5,6	3,4	—
5	+ 5 % Ag УЗО 90 °С + ТО 300 °С	112	0,15	0,05	0,07	3,3	3,3	3,0	620
6	+ 5 % Ag УЗО 90 °С + ТО 400 °С	55	0,12	0,08	0,01	4,3	5,1	2,9	46
7	+ 5 % Zn УЗО 90 °С + ТО 300 °С	160	0,25	0,08	0,05	3,5	3,1	3,2	0,4
8	+ 5 % Zn УЗО 90 °С + ТО 400 °С	90	0,23	0,12	—	3,9	3,8	3,1	—
9	+ 5 % Cr УЗО 90 °С	186	0,18	0,04	0,07	3,3	1,8	3,3	6,0
10	+ 5 % Cr УЗО 90 °С + ТО 300 °С	134	0,17	0,07	0,06	3,5	2,0	3,0	5,8
11	+ 5 % Cr УЗО 90 °С + ТО 400 °С	95	0,15	0,09	0,02	4,2	3,0	2,8	4,4

*Примечание.*  $S$  — удельная поверхность;  $V_{\Sigma}$  — общий объем пор;  $V_{\text{ме}}$  — объем мезопор;  $V_{\text{ми}}$  — объем микропор;  $d_{\text{ме}}$  — размер мезопор;  $D_{110}$  — размер кристаллитов, определенный для плоскости (110);  $K_d \cdot 10^5$  — константа скорости фотодеградации родамина Б.

УЗО на структуру допированного геля. Напротив, положение дифракционных пиков SnO<sub>2</sub> практически не изменяется, что свидетельствует о том, что металлы-допанты не входят в его кристаллическую решетку. ИК-спектры всех образцов содержат только полосы поглощения, характерные для SnO<sub>2</sub>: 660, 612 и 575 см<sup>-1</sup>, относящиеся к колебаниям Sn–O, а также 1240 и 892 см<sup>-1</sup>. Последние полосы поглощения приписывают деформационным колебаниям различных типов OH-групп [3, 8]. Их интенсивность прогнозируемо снижается после ТО.

Известно, что осажденный диоксид олова является преимущественно микропористым [3, 8, 12], что ограничивает его применение в процессах фотодеградации красителей из-за недоступности внутренней поверхности для их молекул. Параметры пористой структуры полученных нами образцов приведены в таблице. УЗО геля SnO<sub>2</sub> приводит к частичной трансформации микропор в мезопоры, а последующая ТО — к снижению удельной поверхности  $S$  и объема микропор. Также видно, что допирование и ТО способствуют уменьшению  $S$ . Напротив, наблюдается существенное увеличение общего объема пор  $V_{\Sigma}$ . При этом доля микропор в общем объеме пор заметно сокращается. Кроме того, допированные образцы содержат макропоры, объем которых, рассчитанный как  $V_{\Sigma} - (V_{\text{ме}} + V_{\text{ми}})$ , составляет 0,04–0,12 см<sup>3</sup>/г. Таким образом, допированные образцы являются микро-мезо-макро-

пористыми. Предположительно, дополнительные мезопоры и макропоры образуются двумя путями: добавки допантов, введенные при УЗО геля, уменьшают сжатие каркаса геля при сушке (см., например, образец 9); вследствие удаления OH-групп и формирования более плотной фазы диоксида олова, происходящего при ТО, генерируется дополнительная пористость (образцы 5–8). Диаметр мезопор также возрастает после допирования и прокаливания. В целом пористость становится более открытой и доступной для молекул красителей.

Заметный батохромный сдвиг края поглощения  $\Delta\lambda$  происходит в результате ТО исходного ксерогеля. Очевидно, это связано с превращением SnO(OH)<sub>2</sub> в SnO<sub>2</sub>, что согласуется с приведенными выше данными ДТА-ТГ и РФЭС. Еще большее значение  $\Delta\lambda$  и соответствующее уменьшение ширины запрещенной зоны  $E_g$  (которое зависит от температуры ТО) зафиксировано для допированных образцов (таблица). Так, для образцов, допированных серебром, происходит сужение запрещенной зоны с 3,4 эВ для исходного прокаленного при 300 °С SnO<sub>2</sub> до 3,0 и 2,9 эВ для допированных, прокаленных при 300 и 400 °С образцов соответственно. Электронные спектры, зарегистрированные для указанных образцов, представлены на рис. 1. Похожие результаты получены при допировании хромом (таблица, образцы 9–11). Добавка цинка дает наименьший эффект

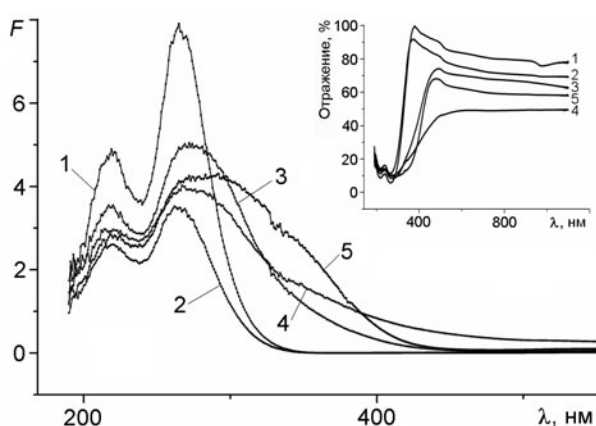


Рис. 1. Электронные спектры в УФ- и видимой области для образцов  $\text{SnO}_2$ , построенные в координатах уравнения Кубелки — Мунка ( $F$ ) и отражение — длина волны (вставка): 1 — исходный; 2 — после УЗО при 90 °С; 3 — после УЗО при 90 °С и ТО при 400 °С; 4, 5 — допированный серебром после УЗО при 90 °С и ТО при 300 и 400 °С соответственно.

(образцы 7, 8). Кроме того, для допированных образцов наблюдается увеличение поглощения видимого света до 40—50 % при длине волны 550 нм (рис. 1, вставка). Для исходного  $\text{SnO}_2$  эта величина составляет 15—30 %, что может быть связано с наличием дефектов структуры и примесей, не отмытых на стадии синтеза.

Хорошо известно, что фотокаталитические свойства полупроводников, кроме их электронных характеристик, зависят от пористой структуры, удельной поверхности и степени ее гидроксирования, а следовательно, от их адсорбционной способности по отношению к субстрату [6, 7]. При облучении видимым светом инициирование реакции возможно двумя путями: генерирование пар электрон — дырка на поверхности полупроводника, если энергия квантов меньше  $E_g$ , или возбуждение адсорбированной молекулы субстрата с последующим инжектированием электрона с возбужденной молекулы субстрата в зону проводимости полупроводника (фотосенсибилизация) [7, 13]. Используемая нами лампа излучает в области  $>400$  нм, что соответствует энергии  $<3,1$  эВ. Более детально изучен родамин Б, который не разрушается без фотокатализатора (не подвергается фотолизу), хотя максимум поглощения для него (553 нм) практически совпадает с максимумом в спектре излучения лампы (565 нм). Следует отметить, что есть только одна работа, посвященная использованию  $\text{SnO}_2$  для деградации RhB видимым светом [14]. Известно также, что в присутствии оксидов, в том числе  $\text{SnO}_2$ , его деградация может протекать двумя путями [3, 4]: постадийное деэтилирование от RhB до полностью

деэтилированного Rh110 с образованием трех интермедиатов или непосредственное расщепление хромофорных колец в молекуле красителя. В первом случае наблюдается постепенное смещение  $\lambda_{\text{макс}}$  от 553 до 498—500 нм в спектре (голубой сдвиг), а во втором — уменьшение оптической плотности этой полосы без ее смещения.

Полученный нами осажденный образец  $\text{SnO}_2$ , подвергнутый УЗО в виде геля, ускоряет деэтилирование по сравнению с исходным  $\text{SnO}_2$ : процесс завершается за 1 и 3 ч [14] соответственно. Максимальное голубое смещение характеристической полосы RhB (до 500 нм) наблюдается в обоих случаях. Таким образом, время облучения 3 ч (или 1 ч) может быть использовано в качестве нулевой точки для процесса деградации полученного Rh110, как это предложено авторами [15]. Константа скорости разрушения Rh110  $K_d$  равняется  $1,1 \cdot 10^{-5}$  и  $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  для исходного и подвергнутого УЗО  $\text{SnO}_2$  соответственно. Повышение скорости деэтилирования RhB и деградации Rh110 может быть следствием превращения части микропор в мезопоры, наблюдаемого для  $\text{SnO}_2$  после его УЗО (таблица), и соответствующего увеличения доступности пор для молекул красителя (при неизменной удельной поверхности) и его адсорбции на поверхности. Действительно, величина адсорбции RhB на темновой стадии составляет 13 % для исходного  $\text{SnO}_2$  и 23 % для подвергнутого УЗО.

ТО образца, подвергнутого УЗО, наоборот, приводит к замедлению деэтилирования и особенно деградации. Так, деэтилирование завершается только в течение 10 ч при использовании образца, прокаленного при 400 °С, что может быть следствием снижения адсорбции RhB за счет резкого уменьшения удельной поверхности (таблица) и удаления поверхностных OH-групп (данные ДТА-ТГ и ИК-спектроскопии), а также примесей азота и углерода. Последнее подтверждается анализом спектров РФЭС. Так, пики, соответствующие энергиям связи 285,3 и 399,8 эВ, относящиеся к C1s- и N1s-электронам, присутствуют в спектре исходного  $\text{SnO}_2$ . Содержание N и C, рассчитанное из этого спектра, равно 0,70 и 0,36 % и может относиться к неотмытой мочеvine. Наблюдаемые пики практически исчезают после ТО  $\text{SnO}_2$  при 300—400 °С. Следует отметить, что добавки азота и углерода способствуют повышению фотокаталитической активности  $\text{SnO}_2$  при деградации красителей при УФ-облучении [9]. Поскольку ширина запрещенной зоны для всех недопированных образцов  $\text{SnO}_2$   $>3,1$  эВ, процесс деградации RhB (его деэтилирование и дальнейшее разрушение Rh110), очевидно, осуществляется исключительно путем возбуждения

адсорбированной молекулы RhB, что характерно для этого красителя [13]. Действительно, недопированные образцы  $\text{SnO}_2$  не проявили активности при деградации МО, спектр поглощения которого практически не перекрывается спектром излучения лампы.

По степени влияния на фотоактивность использованные допанты можно расположить в ряд  $\text{Zn} < \text{Cr} < \text{Ag}$ . Так, образец  $\text{Zn}/\text{SnO}_2$ , прокаленный при  $300^\circ\text{C}$ , проявляет активность, которая несколько выше, чем для соответствующего недопированного  $\text{SnO}_2$  (таблица), однако после ТО при  $400^\circ\text{C}$  этот образец активный только в процессе деэтилирования. Наоборот, образец  $\text{Cr}/\text{SnO}_2$  катализирует и деэтилирование RhB, и последующую деградацию Rh110 (рис. 2, а, кривые 1—3 и 3—5 соответственно) в случае его использования как после УЗО, так и после дополнительной ТО. Важен также факт исчезновения полосы поглощения в области  $250\text{--}260\text{ нм}$ , что свидетельствует о расщеплении хромофорных колец молекулы красителя, приводящем к его полной минерализации. Полученные значения  $K_d$  составляют  $(6,0\text{--}4,4)\cdot 10^{-5}\text{ с}^{-1}$  (таблица). Возможно, большее значение поглощения видимого света и меньшая ширина запрещенной зоны по сравнению с недопированным и допированным цинком  $\text{SnO}_2$  — главные причины более высокой активности образца  $\text{Cr}/\text{SnO}_2$ . Для прокаленного при  $300$  и  $400^\circ\text{C}$   $\text{Cr}/\text{SnO}_2$   $E_g = 3,0$  и  $2,8$  эВ соответственно. Поэтому вклад в инициирование деградации RhB может вносить также процесс фотогенерирования пары электрон — дырка в диоксиде олова.

Максимальную активность продемонстрировал образец  $\text{Ag}/\text{SnO}_2$  (таблица, рис. 2, б, кривая 1). В отличие от всех других он катализирует непосредственно деградацию RhB без его предварительного деэтилирования. Видно, что величина константы скорости деградации, полученная для этого образца, на 1—2 порядка превышает  $K_d$  для  $\text{Cr}/\text{SnO}_2$ . Следует добавить, что образец  $\text{Ag}/\text{SnO}_2$ , прокаленный при  $300^\circ\text{C}$ , проявил высокую активность также и при фотодegradации красителей ST и МО, а также фенола, который поглощает в УФ-области (рис. 2, б, кривые 2—4). Значения  $K_d$  для этих процессов составляют  $9,4\cdot 10^{-4}$ ;  $7,3\cdot 10^{-4}$  и  $1,1\cdot 10^{-4}\text{ с}^{-1}$  соответственно. Наблюдаемое по сравнению с RhB снижение величины  $K_d$  связано с уменьшением поглощения излучения субстратом, т. е. вклада механизма фотосенсибилизации в инициирование реакции фотодegradации. При использовании МО и фенола, очевидно, реализуется собственно фотокаталитическая деградация посредством формирования пар электрон — дырка на поверхности фотокатализатора. Следует также добавить, что повышение тем-

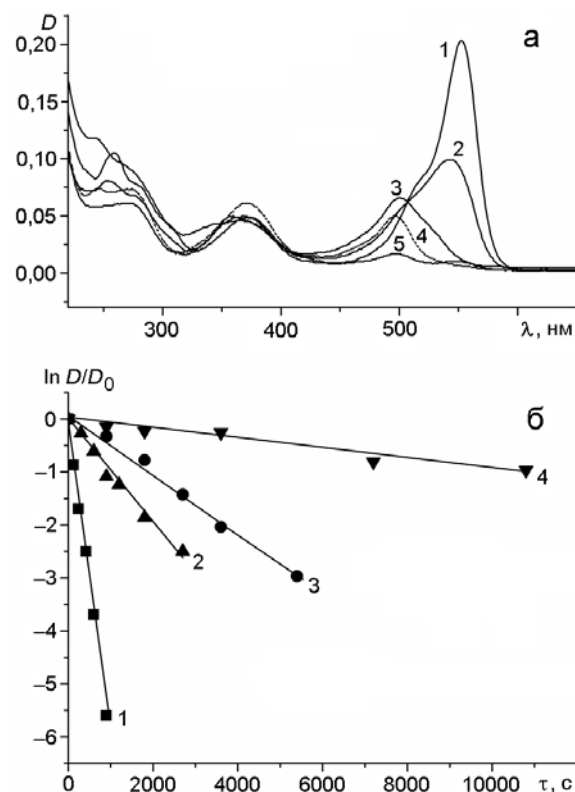


Рис. 2. а — Электронные спектры поглощения раствора роданина Б после деградации путем облучения видимым светом в присутствии образца 5 %  $\text{Cr}/\text{SnO}_2$  после УЗО при  $90^\circ\text{C}$  и ТО при  $300^\circ\text{C}$  и последующей темновой адсорбции (1), а также после деградации в течение 60 (2), 180 (3), 360 (4) и 600 мин (5); б — кинетические кривые деградации в присутствии образца 5 %  $\text{Ag}/\text{SnO}_2$  после УЗО при  $90^\circ\text{C}$  и ТО при  $300^\circ\text{C}$  для RhB (1), ST (2), МО (3) и фенола (4) ( $D_0$  и  $D$  — оптическая плотность растворов красителей после установления адсорбционного равновесия и после облучения в течение времени  $\tau$ ).

пературы ТО  $\text{Ag}/\text{SnO}_2$  до  $400^\circ\text{C}$  сопровождается уменьшением его активности (как и для  $\text{Cr}/\text{SnO}_2$ ) вследствие резкого уменьшения удельной поверхности.

Как наиболее активный образец  $\text{Ag}/\text{SnO}_2$  был исследован более детально. Так, спектры РФЭС содержат пики при энергиях связи  $368,6$  и  $375,2$  эВ, которые соответствуют  $\text{Ag}3d_{5/2}$ - и  $\text{Ag}3d_{3/2}$ -электронам [16—18]. Однако четко определить состояние серебра сложно, поскольку энергии связи электронов  $\text{Ag}3d$  для металлического Ag, AgO и  $\text{Ag}_2\text{O}$  отличаются незначительно:  $368,22$ ;  $367,4$  и  $367,8$  эВ соответственно [17]. Возможно, при температуре выше  $300^\circ\text{C}$  часть  $\text{Ag}^{1+}$  восстанавливается до  $\text{Ag}^0$ , как считают авторы [19]. Это важно, поскольку серебро в

состоянии  $\text{Ag}^0$  является ловушкой электронов, препятствуя рекомбинации дырок и электронов [18].

Известно существование взаимосвязи между фотолюминесцентными и фотокаталитическими свойствами полупроводников [14, 20]. В частности, интенсивность фотолюминесценции оксидов тесно связана со скоростью рекомбинации пар электрон — дырка [20—22]. Спектры фотолюминесценции, полученные для исходного и допированных  $\text{SnO}_2$ , содержат шесть широких полос при 423, 447, 460, 484, 520, 529 нм, что свидетельствует о наличии в структуре различных центров рекомбинации, например кислородных вакансий и других дефектов [23]. Необходимо отметить, что зафиксированные полосы описаны во многих работах (например, [23, 24]) для порошков  $\text{SnO}_2$ , также полученных осаждением. Важно, что интенсивность полос для допированных образцов (особенно серебром) меньше в 3—5 раз, чем для исходного  $\text{SnO}_2$ . Из этого следует, что эффективность разделения носителей заряда (электронов и дырок) максимальная для образца  $\text{Ag}/\text{SnO}_2$ .

Таким образом, ультразвуковая обработка влажных гелей  $\text{SnO}_2$  и введение допирующих добавок дает возможность регулировать пористую структуру, в частности увеличивать долю мезопор и формировать макропоры, т. е. получать более открытую пористость. Последнее обеспечивает большую доступность для молекул красителей к активным центрам поверхности и большую величину адсорбции субстрата. Деградация родамина Б и сафранина Т с использованием недопированного и допированного цинком  $\text{SnO}_2$  происходит посредством возбуждения молекул адсорбированного красителя. Основываясь на данных электронной и фотолюминесцентной спектроскопии, можно также предположить, что более высокая фотокаталитическая активность  $\text{SnO}_2$ , допированного хромом и особенно серебром, связана также с фотогенерированием пар электрон — дырка на поверхности диоксида олова, что является следствием увеличения поглощения видимого света, а также более эффективного разделения носителей заряда и меньшей скорости их рекомбинации. Максимальной активностью обладает допированный серебром диоксид олова, который разрушает также сафранин Т, метилоранж и фенол, что согласуется с литературными данными для других серебрянодержащих фотокатализаторов [25].

### Литература

1. Nilchi A., Dehaghan T. Sh., Garmarodi S. R. // *Desalination*. — 2013. — **321**. — P. 67—71.
2. Wu J., Zeng D., Tian Sh. et al. // *Mater. Sci.* — 2015. — **50**. — P. 7725—7734.
3. Zhu Z. F., Zhou J. Q., Wang X. F. et al. // *Mater. Res. Innov.* — 2014. — **18**, N 1. — P. 8—13.
4. Sangami G., Dharmaraj N. // *Spectrochim. acta A*. — 2012. — **97**. — P. 847—852.
5. Correa Baena J. P., Agrios A. G. // *J. Phys. Chem. C*. — 2014. — **118**. — P. 17028—17035.
6. Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahneman D. W. // *Chem. Rev.* — 1995. — **95**. — P. 69—96.
7. Крюков А. И., Стрюк А. Л., Кучмий С. Я. и др. *Нанопотокатализ*. — К. : Академперіодика, 2013.
8. Сергеев С. А., Кукла А. Л., Яремов П. С. и др. // *Теорет. и эксперим. химия*. — 2012. — **48**, № 4. — С. 245—251. — [Theor. Exp. Chem. — 2012. — **48**, N 4. — P. 265—271 (Engl. Transl.)].
9. Nouri A., Fakhri A. // *Spectrochim. acta A*. — 2015. — **138**. — P. 563—568.
10. Al-Hamdi A. M., Sillanpää M., Dutta J. // *J. Mater. Sci.* — 2014. — **49**. — P. 5151—5159.
11. Gu F., Wang S. F., Lu M. K. et al. // *J. Phys. Chem. B*. — 2004. — **108**. — P. 8119—8123.
12. Goswami Y. C., Kumar V., Rajaram P. et al. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* — 2014. — **69**, N 3. — P. 617—624.
13. Rochkind M., Pasternak S., Paz Y. // *Molecules*. — 2015. — **20**. — P. 88—110.
14. Wang G., Lu W., Li J. et al. // *Small*. — 2006. — **2**, N 12. — P. 1436—1439.
15. Li X., Ye J. // *J. Phys. Chem. C*. — 2007. — **111**. — P. 13109—13116.
16. Hoflund G. B., Hazos Z. F. // *Phys. Rev. B*. — 1999. — **62**, N 16. — P. 11126—11133.
17. Arabatzis I. M., Stergiopoulos T., Bernard M. C. et al. // *Appl. Catal. B*. — 2003. — **42**. — P. 187—201.
18. Vignesh K., Hariharan R., Rajarajan M., Suganthi A. // *Solid State Sci.* — 2013. — **21**. — P. 91—99.
19. Salaita Gh. N., Hazos Z. F., Hoflund G. B. // *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.* — 2000. — **107**. — P. 73—81.
20. Liqianga J., Yichuna Q., Baiqia W. et al. // *Solar Energy Mater. and Solar Cells*. — 2006. — **90**. — P. 1773—1787.
21. Mendes P. G., Moreira M. L., Tebcherani S. M. et al. // *J. Nanopart. Res.* — 2012. — **14**. — P. 750—756.
22. Wojcieszak D., Kaczmarek D., Domaradzki J., Mazur M. // *Int. J. Photoenergy*. — 2013. — **2013**. — P. 1—9.
23. Krishnakumar T., Jayaprakash R., Parthibavarman M. et al. // *Mater. Lett.* — 2009. — **63**. — P. 896—898.
24. Gontia I., Baibarac M., Baltog I. // *Phys. Status Solidi B*. — 2011. — **248**, N 6. — P. 1494—1498.
25. Jiang W., Wang X., Wu Z. et al. // *Ind. and Eng. Chem. Res.* — 2015. — **54**. — P. 832—841.

Поступила в редакцию 26 ноября 2016 г.

В окончательном варианте 26 января 2017 г.

## Фотокаталітичні властивості діоксиду олова, допованого сполуками хрому(III), срібла і цинку, в реакціях окиснення органічних субстратів під дією видимого світла

С. В. Халамейда<sup>1</sup>, М. М. Самсоненко<sup>1</sup>, В. В. Сидорчук<sup>1</sup>,  
В. Л. Старчевський<sup>2</sup>, О. І. Закутевський<sup>1</sup>, О. Ю. Хижун<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України  
вул. Наумова, 13, Київ 03164, Україна. E-mail: svkhal@ukr.net

<sup>2</sup> Інститут хімії та хімічних технологій, Національний університет «Львівська політехніка»  
вул. С. Бандери, 12, Львів 79013, Україна

<sup>3</sup> Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України  
вул. Кржижанівського, 3, Київ 03680, Україна

*Показано, що попередня сонохімічна активація вологих гелів оксиду олова в присутності добавок оксиду хрому(III), нітрату срібла і ацетату цинку з подальшою їх термообробкою призводить до зміни параметрів пористої і кристалічної структури одержаних зразків SnO<sub>2</sub>, допованого сполуками цих металів. Доповані зразки в порівнянні з недопованим SnO<sub>2</sub> характеризуються меншою шириною забороненої зони і інтенсивнішим поглинанням у видимому спектральному діапазоні. Серед досліджених матеріалів Ag/SnO<sub>2</sub> проявляє найвищу фотокаталітичну активність у реакції окиснення родаміну В, сафраніну Т, метилоранжу і фенолу при дії видимого світла.*

**Ключові слова:** діоксид олова, ультразвукова обробка, допування, фотокаталітична активність, фотолюмінесценція.

## Photocatalytic Properties of Tin Dioxide Doped with Chromium(III), Silver, Zinc Compounds in Oxidation of Organic Substrates under Visible Light

S. V. Khalameida<sup>1</sup>, M. N. Samsonenko<sup>1</sup>, V. V. Sydoruk<sup>1</sup>,  
V. L. Starchevskyy<sup>2</sup>, O. I. Zakutevskyy<sup>1</sup>, O. Yu. Khyzhun<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute for Sorption and Problems of Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine  
Vul. Naumova, 13, Kyiv 03164, Ukraine. E-mail: svkhal@ukr.net

<sup>2</sup> Institute of Chemistry and Chemical Technologies, Lviv Polytechnic National University  
Vul. S. Bandery, 12, Lviv 79013, Ukraine

<sup>3</sup> I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Science of Ukraine  
Vul. Krzhyzhanivskogo, 3, Kyiv 03680, Ukraine

*It was shown that sonochemical pre-activation of wet gels of tin oxide in the presence of chromium(III) oxide, silver nitrate, and zinc acetate additives with subsequent heat treatment leads to a change in the parameters of the porous and crystalline structure of obtained SnO<sub>2</sub> samples doped with compounds of these metals. Doped samples of SnO<sub>2</sub> in comparison with undoped one are characterized by a lower band gap and more intense absorption in the visible spectral range. Among the materials studied Ag/SnO<sub>2</sub> exhibits the highest photocatalytic activity in the oxidation of rhodamine B, safranin T, methyl orange, and phenol under visible light.*

**Key words:** tin dioxide, ultrasonic treatment, doping, photocatalytic activity, photoluminescence.