

Санкт-Петербургский государственный университет

ФОМКИНА Анна Сергеевна

Выпускная квалификационная работа

Взаимосвязь «морфологические и структурные параметры - оптические и фотокаталитические характеристики» в допированных тербием наночастицах диоксида олова

Уровень образования: бакалавриат

Направление: 04.03.01 «Химия»

Основная образовательная программа: СВ.5014.2018 «Химия»

Научный руководитель: к.х.н.,
доцент Осмоловская Ольга
Михайловна

Рецензент: к.х.н., доцент
Сорокоумов Виктор Николаевич

Санкт-Петербург
2022

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр
СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Способы синтеза наночастиц SnO ₂ различной морфологии	7
1.2. Фотокаталитические свойства наночастиц диоксида олова	15
1.3 Люминесцентные свойства наночастиц диоксида олова	21
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1. Получение наночастиц Tb-SnO ₂	26
2.2. Характеризация полученных наночастиц	26
2.2.1. Рентгенофазовый анализ	26
2.2.2. Просвечивающая электронная микроскопия	27
2.2.3. Определение удельной поверхности образцов по методу БЭТ	27
2.2.4. Исследование образцов методом ИК-спектроскопии	28
2.2.5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	28
2.2.6. Спектроскопия комбинационного рассеяния света	29
2.2.7. Методика регистрации спектров поглощения образцов и определение ширины запрещенной зоны	29
2.2.8. Методика расчета зонной структуры и плотности состояний	30
2.3. Проведение фотокаталитических экспериментов	30
2.3.1. Методика регистрации аналита в пробе	32
2.3.2. Приготовление растворов красителя и антибиотика	32
2.3.3. Проведение фотокаталитического эксперимента	33
2.3.4. Анализ растворов после фотодеградации методом масс-спектрометрии	33
2.4. Методика регистрации фотолуминесцентных спектров	34
3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ	
3.1. Общие подходы к работе	35

3.2. Морфологические и структурные параметры наночастиц Tb-SnO ₂	36
3.3. Фотокаталитическое поведение наночастиц Tb-SnO ₂ : разложение окрашенного МГ	48
3.4. Фотокаталитическое поведение наночастиц Tb-SnO ₂ : разложение бесцветного ОТЦ	52
3.5. Фотолюминесцентные свойства наночастиц Tb-SnO ₂	56
ВЫВОДЫ	62
БЛАГОДАРНОСТИ	63
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	64

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

ЦОС – циклические органические соединения;

ГТО – гидротермальная обработка;

ОТЦ – окситетрациклин;

УФ – ультрафиолет, ультрафиолетовое излучение;

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;

БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

КР – комбинационное рассеяние, спектроскопия комбинационного рассеяния;

ИК – метод инфракрасной спектроскопии;

МС – масс-спектроскопия, масс-спектрометрический детектор;

МГ – метиленовый голубой;

РФА – рентгенофазовый анализ;

ГТС – гидротермальный синтез;

СТАВ – цетилтриметиламмоний бромид;

ДМФ – диметилформамид;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

МФ – метиленовый фиолетовый;

МО – метиловый оранжевый.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка материалов с четко определенной морфологией и структурными параметрами в сочетании с фотолюминесцентными свойствами является актуальной задачей, обусловленной их применением в качестве биологических маркеров, фотокатализаторов и источников света. Учитывая, что большинство современных неорганических люминофоров возбуждаются вредным ультрафиолетовым светом, поиск материалов, работающих в видимой области, является полезной задачей.

В связи с этим активное внимание исследователей направлено на изучение широкозонных полупроводников, в том числе допированных 4f-элементами, что придает им ярко выраженные фотолюминесцентные свойства, а также позволяет использовать их как фотокатализаторы для разложения загрязнителей под видимым излучением.

Одним из наиболее перспективных материалов матрицы для допирования выступает дешевый и легко получаемый диоксид олова с тетрагональной структурой типа рутила, толерантной к замещению в кристаллической решетке.

При этом в литературе отсутствует однозначное мнение о том, какой параметр допированных наночастиц является определяющим для улучшения фотокаталитических и фотолюминесцентных свойств. В ряде работ обсуждается, что на них влияет не только природа 4f элемента и его концентрация, но также наличие кислородных вакансий и дефектов в кристаллической структуре матрицы. Тем не менее, количественной оценки параметров наночастиц и их влияние на функциональные характеристики не приводится. Применительно к допированному SnO₂, его структурные параметры могут быть изменены путем получения наночастиц различной формы с использованием широко распространенных, недорогих и легко масштабируемых «мокрых» методов.

Среди широкого круга 4f-элементов, Tb³⁺ выделяется за счет наличия интенсивного зеленого свечения в видимой области спектра, высокой квантовой эффективности, коммерческой доступности, простоте работы с исходными солями и меньшей степени концентрационного тушения люминесценции в сравнении с другими ионами ряда лантаноидов.

Таким образом, данная работа посвящена синтезу наночастиц различной формы на основе допированного тербием диоксида олова и установлению взаимосвязи их морфологических и структурных параметров с фотокаталитической активностью и фотолюминесцентными свойствами.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.2. Способы синтеза наночастиц SnO₂ различной морфологии

Диоксид олова представляет собой широкозонный полупроводник (ширина запрещенной зоны составляет 3,6 эВ) с тетрагональной структурой типа рутила, относящейся к группе симметрии D_{4h}, толерантной к замещению в кристаллической решетке.

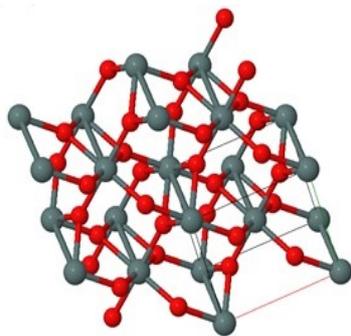


Рис.1. Пространственная структура SnO₂ – структура рутила. Красным – атомы O, серым – атомы Sn [1]

Существует большое количество различных подходов к получению диоксида олова, среди которых для синтеза большого количества наночастиц различной формы наиболее перспективными являются мокрые методы, связанные с химическими реакциями в фазе раствора.

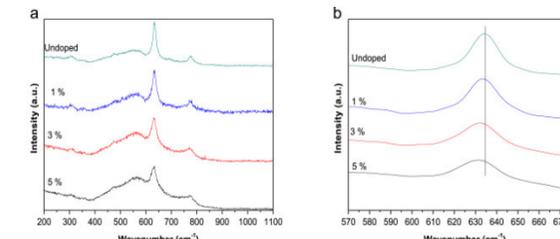
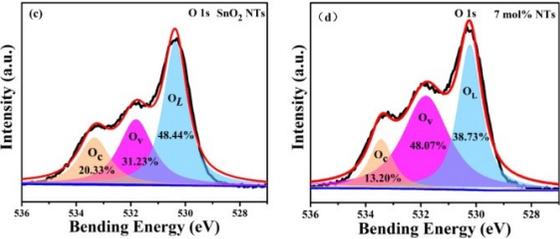
Особенностью получения диоксида олова является быстрый гидролиз хлорида олова, используемого в качестве исходного реагента практически во всех мокрых методах, что приводит к получению частиц очень маленького размера. При этом допирование может значительно повлиять на механизм формирования наночастиц. Представленные ниже статьи были выбраны для рассмотрения исходя из следующих условий:

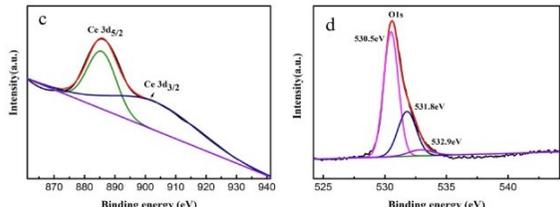
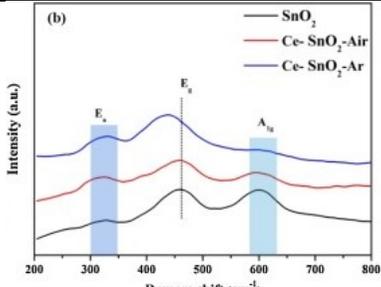
- максимально исследованные образцы, исходя из количества данных по КР и РФЭС спектроскопии
- различная форма наночастиц
- максимально простая процедура синтеза

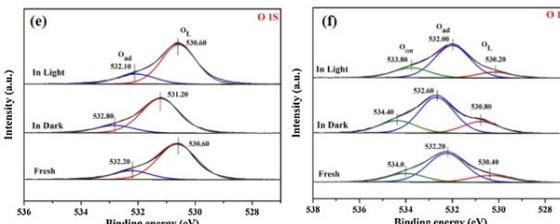
Это необходимо для масштабирования процесса фотокатализа на реальные объекты.

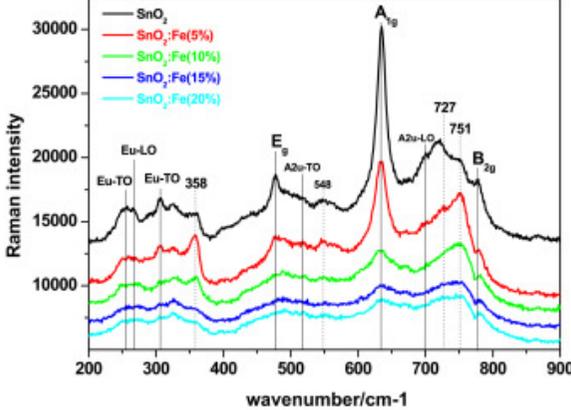
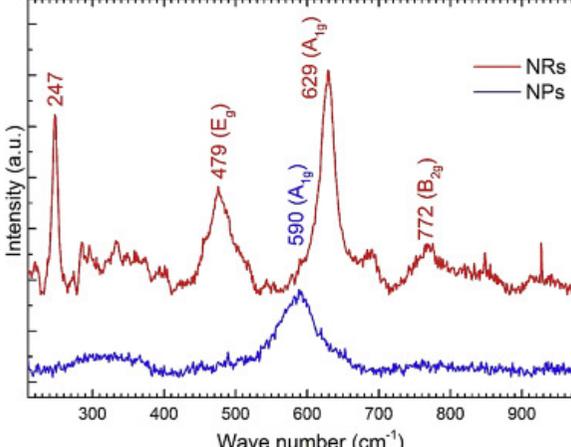
В таблице 1 приведены примеры получения наночастиц диоксида различной морфологии и их характеристика методами РФЭС и КР-спектроскопии

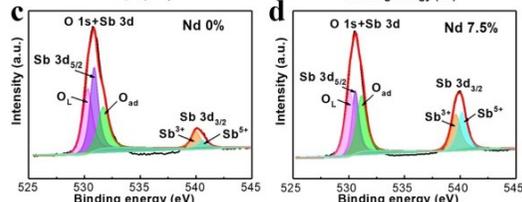
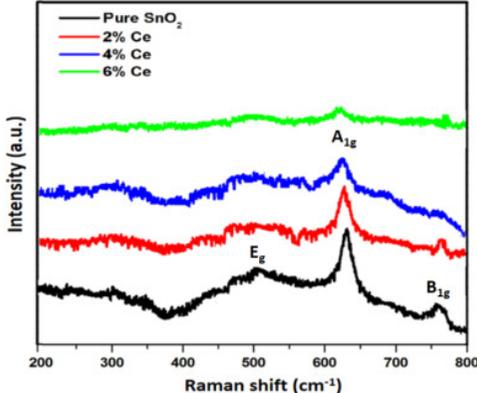
Таблица 1. Получение наночастиц SnO₂ различной морфологии

[]	Метод и реагенты	Процедура синтеза	Формы и размер наночастиц	КР-спектроскопия/РФЭС
[2]	<p>Метод совместного осаждения: SnCl₄·5H₂O раствор NH₃·H₂O Tb(NO₃)₂·5H₂O</p>	<p>Приготовили 0,1 М водный раствор SnCl₄·5H₂O, к которому добавили Tb(NO₃)₂·5H₂O (содержание тербия варьировалось от 1 до 5%), после чего к смеси по каплям при непрерывном перемешивании добавляли раствор аммиака до pH=9. Полученные белые осадки фильтровали, промывали, сушили при 100 °С, затем прокаливали при 500 °С.</p>	<p>Сферы Размер кристаллитов По РФА: 0% Tb: 8,7 нм 1% Tb: 7,9 нм 3% Tb: 5,2 нм 5% Tb: 4,8 нм По ПЭМ: 0% Tb: 9,8 нм 1% Tb: 7,9 нм 3% Tb: 5,4 нм 5% Tb: 5,2 нм</p> <p><i>Подтверждение допирования:</i> – изменение параметров решетки – наличие пика Tb на спектре EDX</p>	 <p>634.2 см⁻¹: структура рутила (A_{1g}) 475 см⁻¹: структура рутила (E_g) – уширяется с увеличением концентрации Tb 776 см⁻¹: структура рутила (B_{2g}) 562 см⁻¹: структура поверхности (S₁) 487 см⁻¹: структура поверхности (S₂) Вклад S₁ и S₂ возрастает с уменьшением размера (увеличением содержания допанта).</p>
[3]	<p>Электростатический спиннинг и высокотемпературное прокаливание SnCl₂·2H₂O Tb(NO₃)₂·5H₂O C₂H₅OH Поливинилпирролидон ДМФ</p>	<p>SnCl₂·2H₂O и Tb(NO₃)₂·5H₂O (7 моль %) растворяли в 3 мл безводного этанола при 20 °С и затем перемешивали в течение получаса. 2 мл ДМФ растворяли в вышеуказанном растворе при перемешивании, пока смесь не становилась прозрачной и однородной. В этот момент добавляли поливинилпирролидон и</p>	<p>Нанотрубки Размер кристаллитов По РФА: не представлено По ПЭМ: <i>Диаметр:</i> 0% Tb: 21 нм 7% Tb: 17 нм <i>Длина:</i> 0% Tb: 116 нм</p>	 <p>529.6 эВ: кислород в решетке SnO₂ (обозначается O_L)</p>

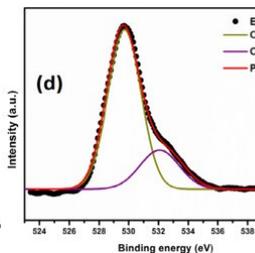
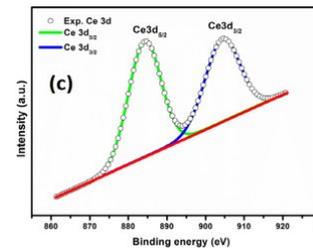
		<p>перемешивали 10 ч. Затем раствор всасывали в пластиковый инжектор объемом 5 мл. После процесса электростатического спиннинга собранные волокна помещали в трубчатую печь, нагревали до 500 °С со скоростью 3 °С/мин и выдерживали в течение 2 ч.</p>	<p>7% Tb: 64 нм</p> <p><i>Подтверждение допирования:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Изменение параметров решетки – Пик Tb на спектре EDX – Пик Tb 3d на спектре РФЭС 	<p>531.6 эВ: кислородные вакансии O^{X-} (O_2^-, O^- и O^{2-}, обозначается O_V)</p> <p>533.6 эВ: адсорбированные молекулы кислорода на поверхности SnO₂ (обозначается O_C).</p> <p>Tb-SnO₂ содержит большее количество O_V и меньшее O_C.</p>
[4]	<p>Гидротермальный метод</p> <p>SnCl₂·2H₂O СТАВ Лимонная кислота Ce(NO₃)₃·6H₂O</p>	<p>SnCl₂·2H₂O и лимонную кислоту растворяли в 30 мл дистиллированной воды и перемешивали в течение 10 мин. Затем в раствор добавляли СТАВ и определенное количество Ce(NO₃)₃·6H₂O (3, 5 и 7 масс. %), после чего продолжали перемешивать до тех пор, пока раствор не станет прозрачным. Полученный раствор переносили в автоклав и выдерживали при 200 °С в течение 24 ч.</p>	<p>Полые сферы</p> <p>Размер кристаллитов По РФА: не представлено</p> <p>По ПЭМ 0% Ce: 200-300 нм, 3% Ce: 250-350 нм 5% Ce: 200-300 нм 7% Ce: 200-300 нм</p> <p><i>Подтверждение допирования:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Изменение параметров решетки – Пик Tb 3d на спектре РФЭС 	 <p>Figure C shows Ce 3d XPS spectra with peaks at 884.7 eV (Ce 3d_{5/2}) and 900.1 eV (Ce 3d_{3/2}). Figure d shows O 1s XPS spectra with peaks at 530.5 eV, 531.8 eV, and 532.9 eV.</p> <p>530.5 эВ: кислород в решетке SnO₂</p> <p>531.8 эВ: кислородные вакансии</p> <p>532.9 эВ: кислородные вакансии и поверхностные дефекты.</p>
[5]	<p>Метод совместного осаждения:</p> <p>SnCl₄·5H₂O Ce(NO₃)₃·6H₂O H₂O₂</p>	<p>SnCl₄·5H₂O растворяли в 160 мл раствора H₂O₂ при перемешивании, после чего добавляли раствор аммиака до pH=9. Затем вносили Ce(NO₃)₃·6H₂O и выдержали суспензию на масляной бане в течение 5 ч при температуре 95 °С. Полученный желтый осадок</p>	<p>Сферы</p> <p>Размер кристаллитов По РФА: не представлено</p> <p>По ПЭМ (Ce-SnO₂-Ar): 90-110 нм</p>	 <p>Figure (b) shows Raman spectra with peaks at E_{1g}, E_{2g}, and A_{1g}. The legend indicates three samples: SnO₂ (black), Ce-SnO₂-Air (red), and Ce-SnO₂-Ar (blue).</p>

		<p>промывали, высушивали в печи при 120 °С в течение 8 ч и прокаливали при 500 °С в течение 4 ч в атмосфере воздуха (Ce-SnO₂-Air) или аргона (Ce-SnO₂-Ar).</p>	<p>(Ce-SnO₂-Ar): 90-100 нм</p> <p><i>Подтверждение допирования:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – наличие пика Ce на спектре EDX – наличие пика Ce на спектре РФЭС 	<p>327 см⁻¹: структура рутила (E_u) – уширяется в сравнении с недопированным SnO₂</p> <p>462 см⁻¹: структура рутила (E_g)</p> <p>600 см⁻¹: структура рутила (A_{1g}) – интенсивность уменьшилась после допирования.</p>  <p>530.2-531.2: кислород в решетке SnO₂</p> <p>532.1-532.8: поверхностный кислород (O_{ad})</p> <p>533.8-534.4: кислород адсорбированной OH-группы (O_{OH})</p>
[6]	<p>Гидротермальный метод SnCl₄·5H₂O FeCl₃·6H₂O Лимонная кислота раствор NH₃·H₂O</p>	<p>К раствору лимонной кислоты с pH =2-2,5 при 50 °С добавляли SnCl₄·5H₂O и FeCl₃·6H₂O (0, 5, 10, 15 или 20 мол % Fe). Полученную смесь перемешивали, по каплям добавляли водный раствор аммиака и переносили в автоклав для гидротермальной обработки при 180 °С в течение 12 ч. После этого продукт фильтровали, промывали, сушили при 100 °С в течение 12 ч и</p>	<p>Fe-SnO₂: Сферы</p> <p>SnO₂ (чистый): 2 фракции Наностержни + сферы</p> <p>Размер кристаллитов По РФА: 0% Fe: 23,6 нм 5% Fe: 25,3 нм</p>	

		<p>отжигали в течение 1 ч при 900 °С на воздухе.</p>	<p>10% Fe: 9,6 нм 15% Fe: 12,7 нм 20% Fe: 13,1 нм По ПЭМ:</p> <p><i>Подтверждение допирования:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Изменение параметров решетки – Пик Fe 3р на спектре РФЭС 	 <p>352.8 эВ: поверхностный кислород 634 см⁻¹: структура рутила, колебания Sn-O (A_{1g}) 475 см⁻¹: структура рутила (E_g) – уширяется с увеличением концентрации Fe 782 см⁻¹: структура рутила (B_{2g}) 751 см⁻¹: либо кислородные вакансии, либо поверхностные дефекты</p>
[7]	<p>Гидротермальный метод SnCl₄·5H₂O NaOH C₂H₅OH</p>	<p>Тридистиллированную воду добавляли к смеси SnCl₄·5H₂O и NaOH и перемешивали до получения прозрачного стабильного раствора. Затем по каплям добавляли 15 мл этанола и полученный раствор переносили в автоклав выдерживая его при 200 °С, варьируя время термообработки (12, 18, 36, 48, 60 и 72 ч). Затем охлаждали, промывали и сушили при 80 °С в течение 12 часов.</p>	<p>Сферы Размер кристаллитов По ПЭМ: 8 нм По РФА: 7,4 нм</p> <p>Цветочные ансамбли, состоящие из наностержней Диаметр стержней по ПЭМ: от 12 до 140 нм</p>	

		Изменяемые параметры: количество NaOH, SnCl ₄ , этанола, время нагревания	<i>Подтверждение допирования:</i> – Изменение параметров решетки	<i>Наностержни:</i> 479 см⁻¹: структура рутила (E _g) 629 см⁻¹: структура рутила (A _{1g}) 772 см⁻¹: структура рутила (B _{2g}) <i>Сферы:</i> 590 см⁻¹: структура рутила (A _{1g}) – колебания Sn-O, сдвиг по связан с меньшим размером частиц, а уширение пика – с большей площадью поверхности
[8]	Гидротермальный синтез SnCl ₂ ·2H ₂ O Nd(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O C ₂ H ₅ OH Na ₃ C ₈ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O SbCl ₃	Na ₃ C ₈ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O, Nd(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0; 2.5 и 7.5 мольных %) и SbCl ₃ растворяют в этаноле при перемешивании в течении 30 минут при 25 °С. К полученному раствору добавляли SnCl ₂ ·2H ₂ O и воду при перемешивании в течении часа при 40 °С, после чего переносили в автоклав и выдерживали при 180 °С в течение 12 часов.	Сферы Размер кристаллитов По РФА: не представлено По ПЭМ 0% Nd: 3,2 нм 2,5% Nd: 4,4 нм, 7,5% Nd: 6 нм, <i>Подтверждение допирования:</i> – Пик Nd на спектре РФЭС	 472.2 см⁻¹: структура рутила (E _g) 630.2 см⁻¹: структура рутила (A _{1g}) 769.0 см⁻¹: структура рутила (B _{2g}) 688.8 см⁻¹: локальные дефекты решетки 499.3 см⁻¹: кислородные вакансии 541.0 см⁻¹: кислородные вакансии
[9]	Золь-гель метод SnCl ₂ ·2H ₂ O Ce(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O C ₂ H ₅ OH этиленгликоль раствор NH ₃ ·H ₂ O	SnCl ₂ ·2H ₂ O и Ce(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O растворили в деионизованной воде, перемешали в течении 15 минут и добавили этиленгликоль, после чего при постоянном перемешивании медленно прилили раствор аммиака до достижения pH=8. Полученный белый гель промыли этанолом и высушили при 100 °С в течение 24 часов, после чего отжигали при 500 °С в течение 4 часов.	Сферы Размер кристаллитов По РФА: 0% Ce: 16,6 нм, 2% Ce: 13,8 нм 4% Ce: 11,7 нм 6% Ce: 10,1 нм По ПЭМ 0% Ce: 18,6 нм, 2% Ce: 17,2 нм 4% Ce: 15,7 нм 6% Ce: 13,8 нм	 502 см⁻¹: структура рутила (E _g)

631 см⁻¹: структура рутила (A_{1g}) – симметричное колебание Sn-O
762 см⁻¹: структура рутила (B_{2g}) - асимметричное колебание Sn-O
 Уширение A_{1g} и B_{2g} после допирования связано с увеличением количества кислородных вакансий.



529.7 эВ: связь O-Sn-O (O_I)

531.9 эВ: кислородные вакансии (O_{II})

Подтверждение допирования:
 – Изменение параметров решетки
 – Пик Ce на спектре РФЭС

Наиболее часто встречающейся морфологической формой наночастиц SnO₂ являются сферы с размерами менее 10 нм, которые легко можно получить простым методом осаждения. Для изменения формы частиц необходимо применять дополнительное воздействие, например повышенную температуру и давление. Отметим, что в целом, вне зависимости от формы частиц они являются монокристаллическими.

Согласно литературным данным, РФЭС и КР-спектроскопия могут быть использованы для установления наличия кислородных вакансий и дефектов в структуре допированного диоксида олова. Однако, как следует из данных, представленных в крайнем столбце таблицы, до сих пор не существует общего мнения по поводу того, чему соответствует пик на спектрах КР в области около 560-700 см⁻¹. При этом пик в области высоких энергий, выделение которого проводится путем расщепления уширенного пика на спектрах РФЭС, отвечает кислородным вакансиям. Однако, процедура оценки содержания как дефектов, так и вакансий в литературе не предложена.

1.2. Фотокаталитические свойства наночастиц диоксида олова

Многие из известных процедур для очистки сточных вод имеют ограничения, такие как необходимость дорогостоящего оборудования, низкая эффективность разложения, производство вторичных отходов и сложность в эксплуатации, которые приводят к увеличению затрат на дальнейшую обработку. В связи с этим процесс фотокатализа является наиболее перспективным методом разложения органических загрязнителей.

Благодаря высокой стабильности, низкой токсичности и наличия кислородных вакансий, которые усиливают его свойства как полупроводника n-типа, наночастицы SnO₂ могут использоваться для разложения экологически вредных соединений в сточных водах.

Схема полупроводникового фотокатализа представлена на рисунке 2.

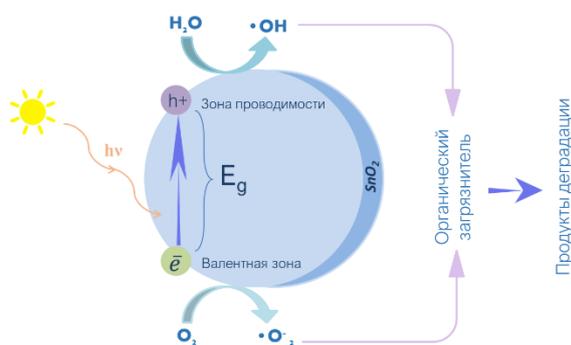


Рис.2. Схема фотокаталитического процесса на наночастицах полупроводника.

Когда возбуждающее излучение достигает фотокатализатора SnO₂, электрон, приобретя энергию, необходимую для прохождения через запрещенную зону, переходит из валентной зоны в зону проводимости. Образующаяся электрон-дырочная пара восстанавливает адсорбированный на поверхности кислород до анион-радикала $\cdot\text{O}^{2-}$ и окисляет гидроксид-ионы в растворе до гидроксильного радикала $\cdot\text{OH}$. Образующиеся радикалы обладают высокой активностью и атакуют молекулы тетрациклина, что приводит к их частичной или полной деградации.

В таблице 2 представлены варианты использования наночастиц диоксида олова различной морфологии для исследования деградации органических красителей.

Таблица 2. Фотокаталитические свойства допированных наночастиц диоксида олова

[]	Природа и содержание допанта/ метод синтеза	Источник	Зона	Объект	Процедура	Результат
[10]	Sr 5 ат. %	Ртутная лампа 125 Вт	3.71 эВ	МГ: 10 мг/л Диносеб: 3 мг/л Объем = 50 мл Масса частиц: 5 мг	<i>Форма:</i> Сферы <i>Размер:</i> 11 нм <i>Подготовка:</i> Обработка ультразвуком: 2 мин Перемешивание в темноте: 30 мин	МГ: 94% за 60 мин Диносеб: 82% за 120 мин
[11]	Co 5 ат. %	ртутно-паровая лампа 450 Вт	3.23 эВ	п-гидроксibenзойная кислота: 10 ppm Объем = 30 мл	<i>Форма:</i> Сферы <i>Размер:</i> 3.8 нм <i>Подготовка:</i> Перемешивание в темноте: 1 час	100% за 60 минут
[12]	V 0,05 мол. %	УФ-лампа 50 Вт $\lambda \approx 313$ нм	2.60 эВ	Родамин Б: 10 мг/л Объем = 50 мл	<i>Форма:</i> Сферы <i>Размер:</i> 4.8 – 5.5 нм	100 % за 120 минут

					<i>Подготовка:</i> Обработка ультразвуком: 30 мин Перемешивание в темноте: 60 мин	
[13]	La 5 мол. %	УФ-лампа	3.47 эВ	МО: 5 мг/л Объем = 50 мл	<i>Форма:</i> Сферы <i>Размер:</i> 7 нм <i>Подготовка:</i> Перемешивание в темноте: 30 мин	68% за 180 мин
[14]	Cr 0,03 мол. %	УФ-лампа 25 Вт $\lambda \approx 254$ нм	3.80 эВ	МО: 40 ppm Объем = 50 мл	<i>Форма:</i> Сферы <i>Размер:</i> 2.4 нм <i>Подготовка:</i> Перемешивание в темноте: 40 мин	98,9% за 100 мин
[15]	Ni 1 ат. %	Ксеноновая лампа 350 Вт $\lambda \approx 420$ нм	3.69 эВ	Родамин Б: 10 мг/л Объем = 50 мл	<i>Форма:</i> Сферы <i>Размер:</i> 5.2 нм <i>Подготовка:</i> Перемешивание в темноте: 40 мин	91% за 28 мин
[16]	Eu 10 мол. %	массив из 4 УФ-ламп	4.07 эВ	Родамин Б: 4,2 мг/л Объем = 50 мл	<i>Форма:</i> Наностержни	90% за 70 минут

		мощностью 18 Вт каждая			<i>Размер:</i> 19 нм <i>Подготовка:</i> Перемешивание в темноте: 60 мин	
[17]	Gd 5 мол. %	Солнечный свет и Ксеноновая лампа 150 Вт	3.8	Фенол: 5 ppm Объем = 50 мл	<i>Форма:</i> Сферы <i>Размер:</i> 3.2 нм <i>Подготовка:</i> отсутствует	Солнечный свет: 98 % за 120 минут УФ-лампа: 97 % за 105 минут
[18]	W 6 мол. %	Солнечный свет и УФ-лампа 125 Вт	2.80 эВ	МФ: 9 ppm Объем = 50 мл	<i>Форма:</i> Сферы <i>Размер:</i> 30 нм <i>Подготовка:</i> Перемешивание в темноте: 30 мин	Солнечный свет: 55 % за 30 минут УФ-лампа: 43 % за 30 минут
[19]	Zr 0,03 мол. %	Солнечный свет	4.10 эВ	МФ: 10 ⁻⁴ М Объем = 50 мл	<i>Форма:</i> Сферы <i>Размер:</i> 4.1 нм <i>Подготовка:</i> Перемешивание в темноте: 30 мин	92% за 120 мин

В исследованиях фотодегradации загрязнителей были использованы различные источники света. Многие работы сосредоточены на использовании ультрафиолетового света, несмотря на то что исследуются допированные образцы с шириной запрещенной зоны, отвечающей спектральному диапазону больше 400 нм. Основными использованными источниками УФ-излучения являются ртутные и ксеноновые лампы. Однако ртутные лампы имеют короткий срок службы и довольно дороги в эксплуатации, также как и их экологически безвредная утилизация. Ксеноновые лампы, излучение которых составляет 240 нм, более практичны, хотя в работе [20] сообщалось о накоплении озона при длительной эксплуатации этих ламп. Кроме того, как уже было указано во введении, УФ-излучение является небезопасным и требует соблюдения жестких правил безопасности охраны труда

Анализ литературы показывает, что при использовании УФ-излучения исследованные катализаторы достигают высоких коэффициентов деградации за достаточно длительное время. Минимальная продолжительность процесса для достижения практически полного разложения красителя указана в работе [21] и составляет 28 минут. Поэтому возникает вопрос рациональности проведения фотокатализа в ультрафиолетовой части спектра, если применение таких источников (УФ-ламп) экологически невыгодно и не отвечает принципам экологической химии [22] и для достижения высоких степеней разложения загрязнителей требуется много времени. Вероятно, наблюдаемые особенности как раз связаны с тем, что оптимум действия допированных фотокатализаторов лежит не в УФ, а в видимой области.

Кроме того, в ряде работ исследовалась эффективность фотокатализа под прямыми солнечными лучами. При этом солнечный свет, на долю которого приходится около 4-5 % излучения в ультрафиолетовой области [23], включает в себя еще и видимый диапазон. Вероятно, именно этим объясняется то, что согласно результатам работы высокая степень деградации красителей достигается примерно за такие же промежутки времени, но без использования жесткого излучения УФ-ламп. Однако, спектр солнца меняется в зависимости от географического положения, а потому не может быть стандартизован и использован на практике.

При этом в данных работах ширина запрещенной зоны значительно превышает 3.1 эВ, являющегося точкой перехода между ультрафиолетовой и видимой областью

спектра. Несмотря на отсутствие объяснения авторами этого факта, мы можем предположить существование структурных дефектов в наночастицах, влияющих на механизм фотокатализа.

Обратим внимание, что во всех работах присутствует стадия темной адсорбции, цель которой трактуется необходимостью установления адсорбционно-десорбционного равновесия. Только в работе [17] не проводилось предварительное перемешивание в темноте, но на результат фотокатализа и длительность процесса это не повлияло. Вероятно, наличие этого этапа связано с предположением об образовании активированного комплекса между загрязнителем и поверхностью, но обсуждения данного аспекта не приведено. Стадия адсорбции снижает эффективность процесса и ограничивает применимость катализатора, ввиду невозможности ее использования в промышленных масштабах.

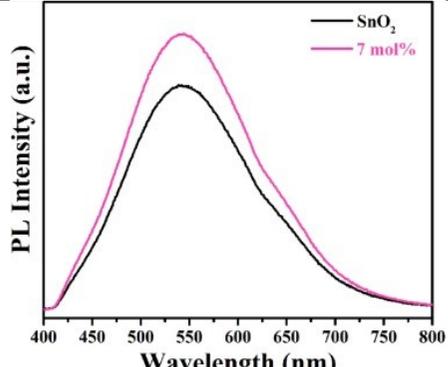
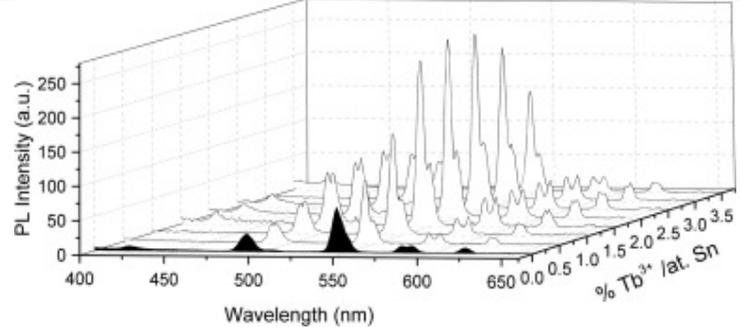
1.3. Люминесцентные свойства наночастиц диоксида олова

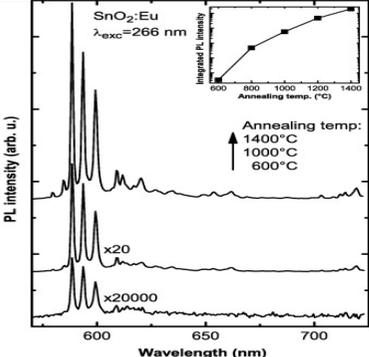
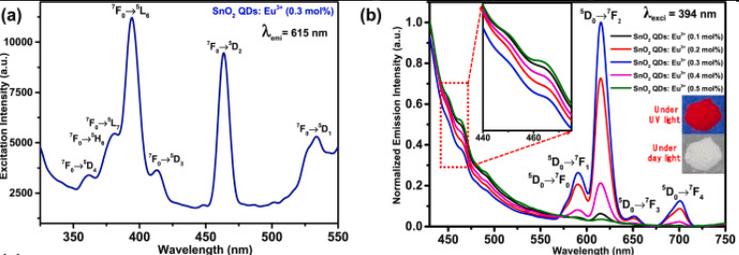
В таблице 3 представлены литературные данные о люминесцентных свойствах допированных наночастиц диоксида олова. Работ, посвященных допированию наночастиц SnO₂ тербием оказалось крайне мало, поэтому в рассмотрение ввели исследования с иными ионами лантаноидов в качестве допантов, ввиду схожести энергетической структуры и наличию свечения в видимой области, обусловленному f-f переходами.

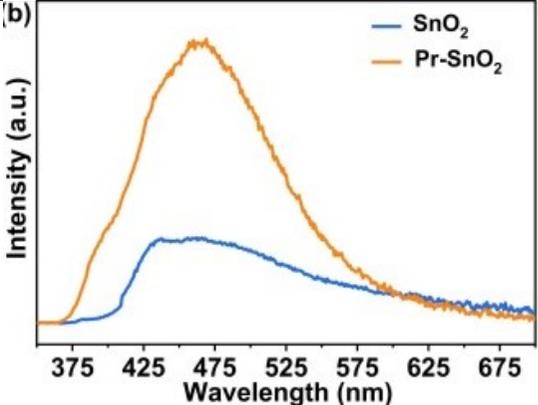
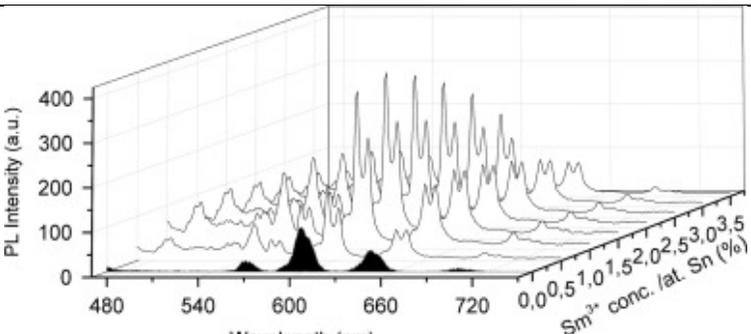
По результатам анализа литературы можно сделать вывод о том, что для всех допантов наблюдаются полосы, связанные с характерными для данного иона лантаноида энергетическими переходами. При этом, некоторые авторы связывают интенсивность этих пиков либо с количеством структурных дефектов, либо с близостью расположения атомов допанта. Например, в работе [26] после отжига наночастиц (с содержанием Eu 1 атомный %), возросла интенсивность люминесценции ввиду образования более упорядоченной структуры. В таком случае, люминесценция может быть обусловлена наличием дефектов. В работе [27] предполагают, что интенсивность пиков Eu 578, 590 и 615 нм снижается с ростом концентрации допанта от 0 до 0.5 мольных %, ввиду энергетических взаимодействий близко расположенных атомов Eu. При этом положение допантов авторами не оценивается.

В работах [25], [28], помимо пиков от допантов, наблюдаются максимумы при 400 – 500 нм, которые авторы связывают с присутствием в матрице дефектов и кислородных вакансий, выступающих в качестве излучательных центров, количество которых нелинейно зависит от концентрации допанта. В [25] количество кислородных вакансий оценивается, исходя из отношения площади пика кислорода при 532 эВ к сумме площадей трех полученных после процедуры расщепления пиков в спектре O1s. В результате, большей доле вакансий соответствует меньшая интенсивность люминесценции. Во второй работе количество вакансий и дефектов численно не оценивалось, однако свечение в диапазоне 410-500 нм, наблюдалось и для недопированного, и для допированного Pr образца. Так как в случае фотолюминесценции область излучения как кислородных вакансий, так и лантаноидов совпадают, увеличение интенсивности этого пика, возможно, связано с проявлением синергетического эффекта свечения допанта и кислородных вакансий.

Таблица 3. Люминесцентные свойства допированных наночастиц диоксида олова

[]	Природа и содержание допанта	Метод синтеза	Форма, размер частиц, запрещенная зона	Люминесцентные свойства
[24]	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 7 мол. %	Электростатический спиннинг и высокотемпературное прокалывание	Форма: нанотрубки Размер: Диаметр: 7% Tb: 17 нм Длина: 7% Tb: 64 нм Зона: 7% Tb: 3.1 эВ	 <p>Спектр эмиссии при $\lambda_{\text{возб}} = 323$ нм. 540 нм: переход $\text{Tb } ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ + кислородные вакансии</p>
[25]	$\text{TbCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0-3 ат. %	Золь-гель метод	Форма: Сферы Размер: 4 нм Зона: 0-3% Tb: 3.6-3.7 эВ	 <p>Спектр эмиссии при $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм. 409 нм: кислородные вакансии и поверхностные дефекты 547 нм: переход $\text{Tb } ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 593 нм: переход $\text{Tb } ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 613 нм: переход $\text{Tb } ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$</p>

[26]	$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 ат. %	Золь-гель метод	<p><i>Форма:</i> Сферы</p> <p><i>Размер:</i> 200 нм</p> <p><i>Зона:</i> Не указана</p>	 <p>Спектр эмиссии при $\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм.</p> <p>575 нм: переход $\text{Eu } ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$</p> <p>590 нм: переход $\text{Eu } ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$</p> <p>615 нм: переход $\text{Eu } ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$</p> <p>Увеличение интенсивности с ростом температуры отжига связывают с поверхностными дефектами</p>
[27]	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1 – 0,5 мол. %	Химическое восстановление	<p><i>Форма:</i> Сферы</p> <p><i>Размер:</i> 5 нм</p> <p><i>Зона:</i> 0.1-0.5% Eu: 3.5 эВ</p>	 <p>Спектр эмиссии ($\lambda_{\text{возб}} = 394$ нм) и возбуждения ($\lambda_{\text{эм}} = 615$ нм).</p> <p>578 нм: переход $\text{Eu } ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$</p> <p>590 нм: переход $\text{Eu } ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$</p> <p>615 нм: переход $\text{Eu } ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$</p> <p>651 нм: переход $\text{Eu } ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$</p> <p>701 нм: переход $\text{Eu } ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$</p> <p>Тушение люминесценции при близости расположения атомов допанта в кристаллической решетке.</p>

[28]	Pr(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 5 мол. %	Сольвотермальный синтез	<p>Форма: Сферы</p> <p>Размер: 10 нм</p> <p>Зона: 1.46 эВ</p>	 <p>Спектр эмиссии при $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм. 375-410 нм: переход Pr 5d-4f 410-600 нм: кислородные вакансии и дефекты</p>
[29]	SmCl ₃ ·6H ₂ O 0 – 3 ат. %	Совместное осаждение	<p>Форма: Сферы</p> <p>Размер: 23 – 28 нм</p> <p>Зона: 3.7 – 3.8 эВ</p>	 <p>Спектр эмиссии при $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм. 545 нм: переход Sm ⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2} 595 нм: переход Sm, ⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2} 695 нм: переход Sm ⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2}</p> <p>Тушение люминесценции при близости расположения атомов допанта в кристаллической решетке.</p>

Заключение

Суммируя представленные выше данные, делаем вывод о связи люминесценции и фотокатализа с наличием кислородных вакансий и дефектов. При этом, авторы работ не проводят четкого разграничения между этими параметрами и не предлагают стандартизированной процедуры их определения.

В связи с этим, задача получения образцов с различным количеством вакансий и дефектов и разработка процедуры их определения является актуальной.

Применительно к люминесценции, важным вопросом является выяснение влияющего на нее параметра: положение допанта или количество кислородных вакансий. Поэтому дополнительно необходима способность варьировать содержание вакансий и дефектность структуры, что на основании работы [30] может быть достигнуто изменением формы получаемых наночастиц.

Поскольку в литературе говорится об эффекте тушения люминесценции ввиду близкого расположения атомов допанта, нами было выдвинуто предположение о том, что в зависимости от формы частиц атом допанта может занимать различное положение в кристаллической решетке диоксида олова [30].

Таким образом, работа состояла из трех частей:

- синтез наночастиц различной формы (с варьируемым содержанием допанта 5, 15, 25 мольных %), путем получения методом совместного осаждения сферических частиц и последующей их гидротермальной обработке, приводящей к изменению формы;
- характеристика полученных образцов методами РФА, ПЭМ, ИК-спектроскопии, БЭТ, спектроскопии КР и РФЭС с определением количества дефектов и кислородных вакансий, на основании методики, указанной в работе [31];
- взаимосвязи параметров частиц (таких как количество вакансий и структурных дефектов, положение замещения, площадь удельной поверхности, ширина запрещенной зоны) с демонстрируемыми ими функциональными характеристиками (фотокатализ и люминесценция).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Получение наночастиц SnO₂

Исходными реагентами были: раствор SnCl₄, раствор NH₃·H₂O (50:50) (ОСЧ), TbCl₃·6H₂O (ХЧ).

В качестве допанта использовали ион Tb³⁺ с регулируемым содержанием допанта, равным 5, 15, 25 мольных %.

Получение наночастиц методом осаждения

Навеску соли растворяли в 100 мл дистиллированной воды в трехгорлой колбе на магнитной мешалке. Затем, поддерживая pH = 3, попеременно прикапывали растворы SnCl₄ и водный раствор аммиака. Полученную суспензию выдерживали в течении 15 минут при постоянном перемешивании и контроле pH.

Получение наночастиц методом гидротермальной обработки

Суспензия наночастиц, полученная согласно описанному выше методу осаждения переносилась в тefлоновую пробирку и помещалась в автоклав для температурной обработки при 260 °С в течении 5 часов. После окончания синтеза автоклав самопроизвольно остывал до комнатной температуры в течении 24 часов.

Выделение и промывка полученных наночастиц

Наночастицы обеих серий выделяли из полученной суспензии и промывали дистиллированной водой до отсутствия изменения значений pH, чередуя стадии центрифугирования и встряхивания на шейкере. Образцы высушивали в сушильном шкафу не менее 24 часов при 80°C и перетирали в яшмовой ступке

2.2. Характеризация полученных образцов

2.2.1. Рентгенофазовый анализ образцов

Для характеризации полученных образцов использовали метод рентгеновского фазового анализа, основанный на явлении отражения рентгеновского излучения от кристаллографических плоскостей, образованных характерным только для данного материала набором дифракционных углов и относительных интенсивностей. По положению дифракционных максимумов определяют дифракционные углы, а затем

значения характерных наборов расстояний между параллельными кристаллографическими плоскостями d , рассчитывают в соответствии с условием Брэгга-Вульфа по уравнению: $2d/\sin(\theta) = \lambda$, где λ – длина волны рентгеновского излучения, или из таблиц, в которых приводятся значения $d(\theta)$ при различных λ .

РФА проводили в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ на настольном порошковом дифрактометре Bruker «D2 Phaser» с использованием медного излучения. Расшифровка дифрактограмм проводилась с использованием картотеки PDF. Погрешность метода составляет около 2-5 %.

2.2.2. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Для определения размера частиц использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) - метод изучения тонких образцов с помощью пучка электронов, проходящих сквозь них и взаимодействующих с ними, в дальнейшем фокусирующимися на устройстве формирования изображения.

Размеры частиц измеряли в нм в соответствии с меткой на фотографии, используя программу ImageJ. Распределение по размерам строили в программе Origin 9.0[®] с использованием данных о размерах не менее 100 частиц. Среднее значение было получено с использованием функции Nonlinear Fit путем математической обработки экспериментального распределения как логнормального.

2.2.3. Определение удельной поверхности образцов по методу БЭТ

Для определения удельной поверхности применяют метод БЭТ, основанный на адсорбции газов на поверхности твёрдого тела. Прежде всего, вещество нагревают и удаляют адсорбировавшиеся на поверхности вещества. Затем при температуре жидкого азота вводят смесь инертных газов (аргон, гелий), аргон образует мономолекулярный слой на поверхности образца. Емкость монослоя равна количеству аргона, который разместился в слое толщиной в одну молекулу. Далее образец нагревают, индуцируя процесс десорбции молекул аргона и детектируют их количество.

Для всех порошков было проведено измерение удельной поверхности с использованием метода термодесорбции аргона с хроматографической регистрацией. Циклу адсорбция при температуре жидкого азота — десорбция при

комнатной температуре предшествовала тренировка образца при 120°C. Стандартом служил оксид алюминия с удельной поверхностью 233 м²/г. Погрешность метода составляет около 4 %.

2.2.4. Исследование образцов методом ИК-спектроскопии

Для установления строения и идентификации соединений использовали ИК-спектроскопию, с помощью которой можно установить наличие тех или иных функциональных групп, химических связей с допантами в синтезированном образце, благодаря переходам между колебательными (или вращательными) уровнями энергии молекул и регистрации колебательного спектра, представляющим собой ряд полос поглощения, отвечающим разным энергетическим переходам.

Исследование образцов проводилось в таблетках с KBr в ресурсном центре СПбГУ «Методы анализа состава вещества» на приборе IRAffinity-1 с преобразованием Фурье в диапазоне от 350 до 4000 см⁻¹. Погрешность метода составляет порядка 1-2%

2.2.5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Для определения состава поверхности и химического окружения все образцы были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, основанной на явлении фотоэффекта, во время которого происходит испускание электронов веществом под действием рентгеновского монохроматического излучения. Для получения спектра определяется количество излучаемых фотоэлектронов в зависимости от их кинетической энергии, распределение которой позволяет оценить энергии связи, содержащие информацию о химическом элементе.

РФЭС проводили в ресурсном центре СПбГУ «Физические методы исследования поверхности» с помощью прибора Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi, излучение Al K α .

Спектры Sn3d и O1 XPS для всех образцов были обработаны с помощью программы Origin 2018 в диапазоне около 528-540 эВ; процедура расщепления пиков привела к появлению двух перекрывающихся пиков гауссовой формы для O1s и четырех в случае спектров Sn3d.

2.2.6. Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Для всех образцов были сняты спектры комбинационного рассеяния, полученные с помощью метода Рамановской спектроскопии, основанном на способности фотонов к неупругому рассеиванию. Данный метод дает информацию о структуре материала, внутримолекулярных и межмолекулярных колебаниях. Дополнительно Рамановская спектроскопия может дать информацию о низкочастотных модах и колебаниях, которые указывают на особенности кристаллической решетки и молекулярной структуры.

Исследование проводилось в ресурсном центре СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» с помощью прибора Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800. Измерения проводились в трех пространственно разделенных точках при следующих параметрах: длина волны лазера составляла 785 и 488 нм; мощность была равна 100 и 20 микроватт соответственно; время накопления равнялось 20 секундам; количество повторений равнялось трем.

Все полученные спектры были обработаны с помощью программы Origin 2018 в диапазоне 450-650 см^{-1} на основе литературных данных по общим рамановским пикам диоксида олова [31]. Процедура обработки включала вычитание базовой линии и нормализацию пика по максимальному значению интенсивности с последующим расщеплением пиков, в результате чего было получено несколько перекрывающихся пиков гауссовой формы. Воспроизводимость полученных результатов была подтверждена тремя параллельными экспериментами, и один из них с максимальным значением коэффициента корреляции был использован для анализа площади пика.

2.2.7. Методика регистрации спектров поглощения образцов и определение ширины запрещенной зоны

Ширину запрещенной зоны полупроводника определяли по спектре поглощения по аппроксимации линейной части спада коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ на ось абсцисс (λ или $h\nu$), по так называемому краю поглощения Урбаха.

Пересчитав коэффициенты, можно получить графики для расчета ширины запрещенной зоны, по которым находится энергия, соответствующая перескоку

электрона через запрещенную зону. На практике мы проводим касательную, измеряя граничную длину волны, которая соответствует ширине запрещенной зоны.

Исследование образцов проводилось в таблетках с толщиной 0,8 мм в ресурсном центре СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» на приборе Lambda 1050. Спектры поглощения регистрировались в интервале 200 – 800 нм.

2.2.8. Методика расчета зонной структуры и плотности состояний

Положение замещения допанта в кристаллической решетке диоксида олова, плотность состояний и зонная структура всех полученных образцов были определены путем квантово-химических расчетов в рамках DFT-подхода с использованием кода Castep в программе Material Studio с помощью функционала HSE06. В качестве входных расчетных данных использовались экспериментальные значения параметров решетки, полученные методом РФА.

2.3. Проведение фотокаталитических экспериментов

2.3.1. Методика регистрации концентрации аналитов в пробе

В случае красителя метиленового голубого (МГ) использовался метод спектрофотометрии. Измеряли оптическую плотность раствора на спектрофотометре UNICO 2800 UV-VIS Spectrophotometer на длине волны 664 нм в кюветах рабочей длиной 10 мм. В качестве раствора сравнения использовали воду.

Для получения градуировочной зависимости МГ в мерную колбу вместимостью 100 мл вносят аликвоту 0.4 мл исходного раствора, после чего объем содержимого доводят водой до метки. Получают градуировочный раствор МГ массовой концентрации 0.2 мг/мл. Раствор готовят непосредственно перед измерением.

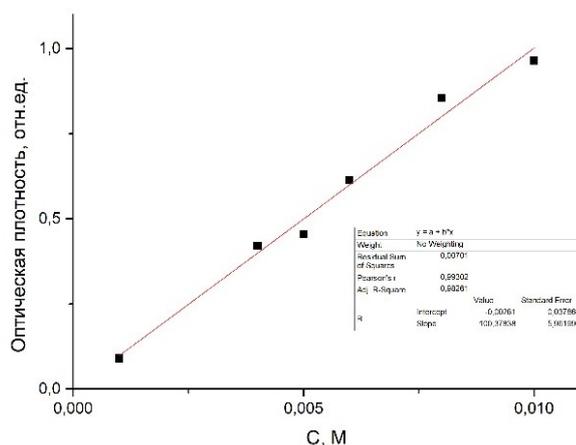


Рис.3. Градуировочная зависимость оптической плотности МГ от его концентрации

Для вычисления коэффициента фотодеградации используется формула:

$$P = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

В случае антибиотика **ОТЦ** использовались методы спектрофотометрического и хроматографического детектирования аналита.

В методе спектрофотометрии измеряли оптическую плотность растворов на спектрофотометре UNICO 2800 UV-VIS Spectrophotometer при длинах волн 274 нм и 354 нм в кюветах рабочей длиной 10 мм. В качестве раствора сравнения используют исходный раствор окситетрациклина.

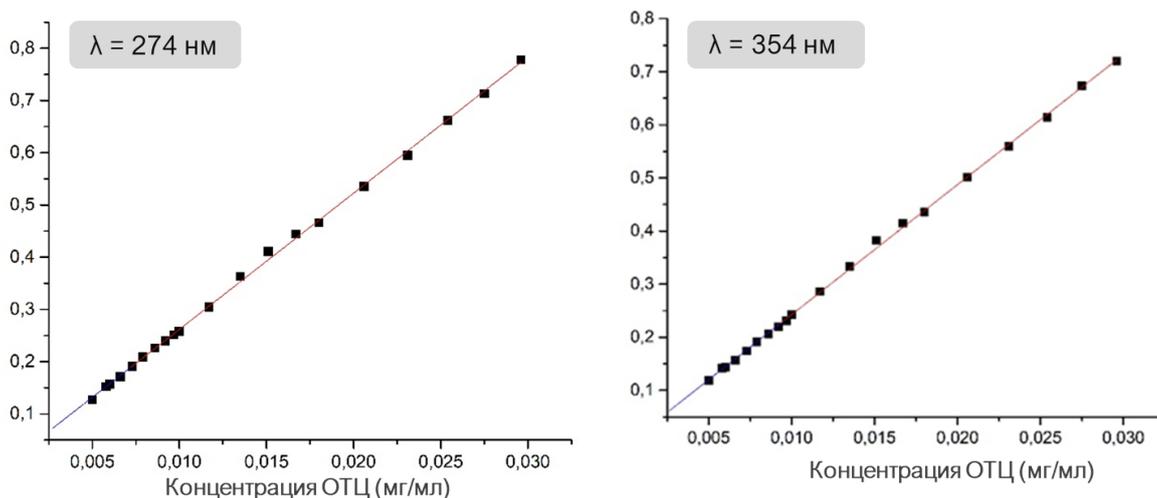


Рис.4. Градуировочная зависимость оптической плотности тетрациклина от его концентрации при двух длинах волн: 274 нм и 354 нм

Хроматографическое детектирование ОТЦ выполняли с помощью систем LC-20 Prominence Shimadzu (Япония) с диодно-матричным детектором DAD. Разделение

проводили в обращенно-фазовом варианте ВЭЖХ, с использованием хроматографической колонки Luna C18 (250 мм × 4,6 мм, 5 мкм).

В качестве подвижных фаз использовали 0,5% муравьиную кислоту (фаза А) и смесь ацетонитрила и метанола в объемном соотношении 2:1 (фаза Б, которая составляла 20% от общего объема). Температура колонки составляла 25 °С. Объем пробы составлял 20 мкл, ввод пробы осуществляли с помощью петли дозатора. Анализ проводили в течение 15 минут, затем обрабатывали полученные хроматограммы в программе «Мультихром», фиксируя время удерживания и площади пиков.

Для вычисления эффективности фотокатализа сначала снимали спектр раствора ОТЦ для фотокатализа и фиксировали значение соответствующей ему площади пика. Процент деградации рассчитывался по основному пику ОТЦ по формуле:

$$\text{Коэффициент деградации} = \frac{S_{OTC} (\text{до пробоподготовки}) - S_{OTC} (\text{после пробоподготовки})}{S_{OTC} (\text{до пробоподготовки})} \times 100\%$$

2.3.2. Приготовление растворов красителя и антибиотика

Приготовление раствора МГ для фотокатализа

Навеску МГ массой 5 мг переносят в мерную колбу вместимостью 10 мл. В колбу вносят 3 мл воды, добиваются полного растворения красителя, после чего объем содержимого доводят водой до метки. Получают основной раствор МГ массовой концентрации 0.5 мг/мл. Срок годности полученного раствора - 1 мес.

Приготовление градуировочного раствора МГ

Для приготовления градуировочного раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл вносят аликвоту 0.4 мл основного раствора, после чего объем содержимого доводят водой до метки. Получают градуировочный раствор МГ массовой концентрации 0.2 мг/мл. Раствор готовят непосредственно перед измерением.

Приготовление раствора ОТЦ для фотокатализа

Для регистрации спектра поглощения окситетрациклина из концентрированного раствора окситетрациклина (1 мг/мл) брали аликвоту 0.1 мл и переносили в мерную колбу на 10 мл. Получают основной раствор ОТЦ с массовой концентрацией 0.014 мг/мл.

2.3.3. Проведение фотокаталитического эксперимента

В случае МГ для приготовления растворов, используемых при проведении измерений, в мерный стакан объемом 25 мл вносили 25 мл градуировочного раствора МГ и навеску 10 мг допированных наночастиц SnO₂.

В случае ОТЦ в пробирки вносили 0.5 мл раствора ОТЦ для фотокатализа, 3 мл воды и 2 мг допированных наночастиц диоксида олова, получая раствор аналита с концентрацией 0.014 мг/л.

При изучении темной адсорбции (поглощение аналита поверхностью катализатора без стадии облучения) приготовленные растворы помещали на магнитную мешалку, накрывали не пропускающей свет коробкой и оставляли на 60 минут.

При изучении эффективности фотокатализа приготовленные согласно описанному выше растворы помещали на магнитную мешалку, располагали источник видимого света (лампа Onlait 250 Вт) на расстоянии 2 см от поверхности и выдерживали в течении 60 минут.

В обоих случаях после истечения времени выдерживания отделяли наночастицы с помощью центрифугирования, надосадочную жидкость переносили в эппендорф и анализировали согласно описанному выше спектрофотометрическому методу на содержание аналита.

2.4. Анализ растворов после фотодеградации методом масс-спектрометрии

Полученные после предыдущего этапа фотокатализа растворы переносили в полимерные пробирки и исследовали методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением с помощью масс-анализатора Bruker MicroTOF. Оценка интенсивностей, полученных на масс-спектрах пиков, дает нам информацию о глубине протекания реакции, то есть о том, насколько близко прошел процесс до разложения молекулы до углекислого газа и воды.

2.5. Методика регистрации фотолюминесцентных спектров

Явление фотолюминесценции – это нетепловое свечение после поглощения веществом энергии возбуждения. Регистрируя испускаемое излучение, можно получать информацию об энергетических уровнях и переходах, что является полезным для полупроводниковых материалов.

Люминесценция характеризуется спектрами эмиссии (зависимость интенсивности фотолюминесценции от длины волны эмиссии) и возбуждения (зависимость поглощения от длины волны возбуждающего излучения). Спектр возбуждения позволяет определить энергии фотонов для оптимального возбуждения выделенной полосы спектра фотолюминесценции.

Измерения люминесценции проводились для спрессованных в таблетки порошков, для получения которых в ступке перетирались 5 мг образца и 300 мг KBr.

Исследование образцов проводилось в ресурсном центре СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» на приборе Lumina, Flilorog-3.

3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Общие подходы к работе

Внедрение нанотехнологий в принципы экологической химии имеет актуальное значение в области науки и технологии. Основной принцип заключается в создании новых возобновляемых функциональных материалов путем использования нетоксичных и эффективных химических веществ и экологически чистых растворителей [32]. В большинстве методов синтеза используются токсичные химикаты и реагенты, что не позволяет оценить экологические преимущества такого синтеза. Следовательно, важно создать новые стратегии синтеза, в которых правила "зеленой химии" будут строго соблюдаться. Повышение фотокаталитической активности и возможность использования полупроводника в видимой области спектра является более энергоэффективным, поэтому фотокатализатор необходимо допировать. Видимое излучение занимает участок спектра с длинами волн 400 – 800 нм, которому соответствует диапазон энергии фотонов около 3.1 – 2 эВ.

Для решения данной задачи мы предлагаем использование процесса фотокаталитического разложения в видимом свете, используя в качестве катализаторов наночастицы допированного тербием диоксида олова. Выбор допанта обусловлен способностью люминесцировать, что создает возможность проводить *in situ* мониторинг состояния фотокатализатора. Для этого требуется ярко выраженная люминесценция, которая в большей степени характерна для 4f-элементов.

Исходя из этого, в качестве допанта был выбран ион Tb³⁺, введение которого приводит к появлению новых энергетических уровней. Этот ион наименее чувствителен к тушению люминесценции, что обуславливает более высокую квантовую эффективность тербия по сравнению с другими ионами лантанидов. К преимуществам тербия также можно отнести относительно недорогую стоимость и простоту в использовании исходной соли.

Схема процесса представлена на рисунке 5.

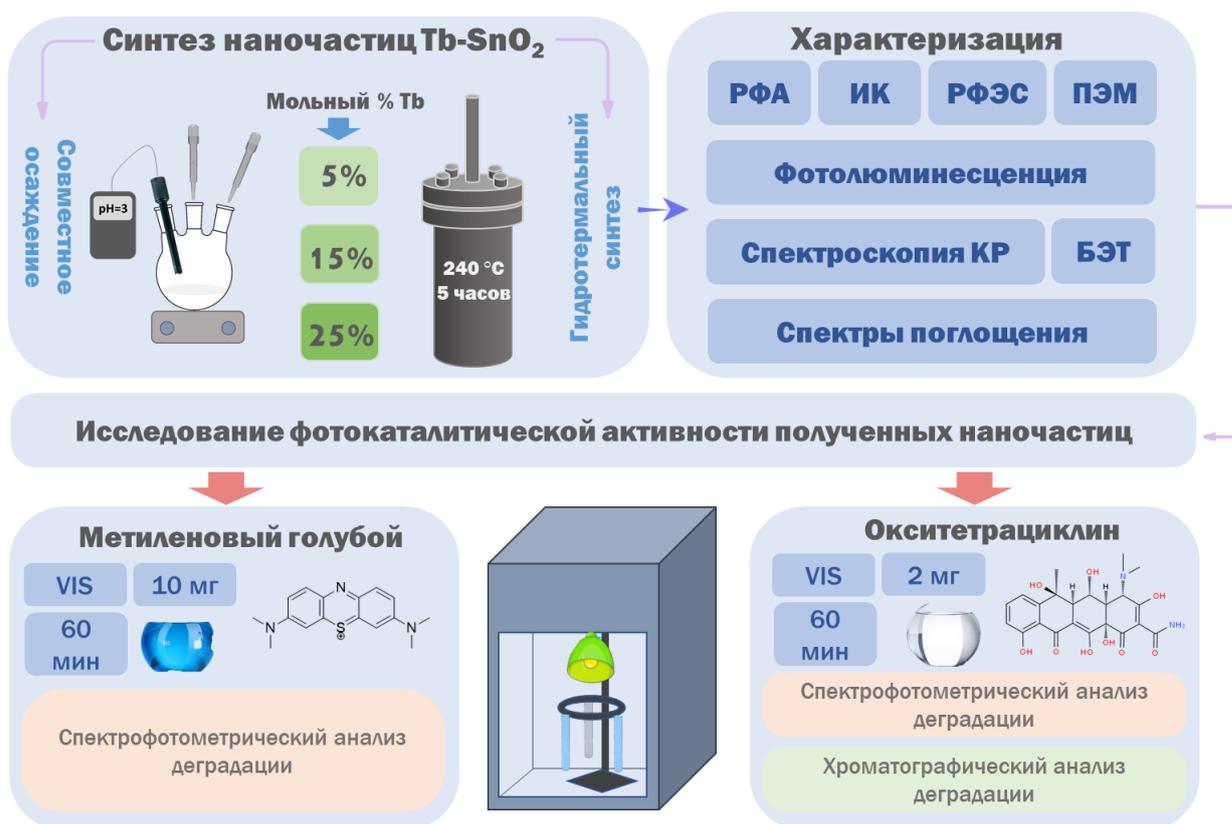


Рис.5. Схематичное представление эксперимента

Первым этапом являлся синтез допированных тербием наночастиц диоксида олова и последующая характеристика методами РФА, ПЭМ, ИК-спектроскопии, БЭТ, спектроскопии КР и РФЭС. В качестве варьируемых параметров выступали способ синтеза и мольное содержание допанта.

Для изучения фотокаталитических свойств на следующем этапе эксперимента мы использовали часто описываемую в литературе модельную систему на основе красителя метиленового голубого. Однако далее, для приближения к реальным условиям окружающей среды, было проведено фотокаталитическое разложение бесцветного окситетрациклина с последующим детектированием спектрофотометрическим и хроматографическим методами.

3.2. Характеристика полученных наночастиц Tb-SnO₂

Согласно данным РФА, все полученные образцы представляют собой SnO₂, дополнительных фаз не обнаружено, выявленные пики соответствуют карточке картотеки PDF 00-041-1445. Кристалличность для образцов с гидротермальной обработкой ожидаемо оказывается выше, чем для наночастиц, полученных методом совместного осаждения.

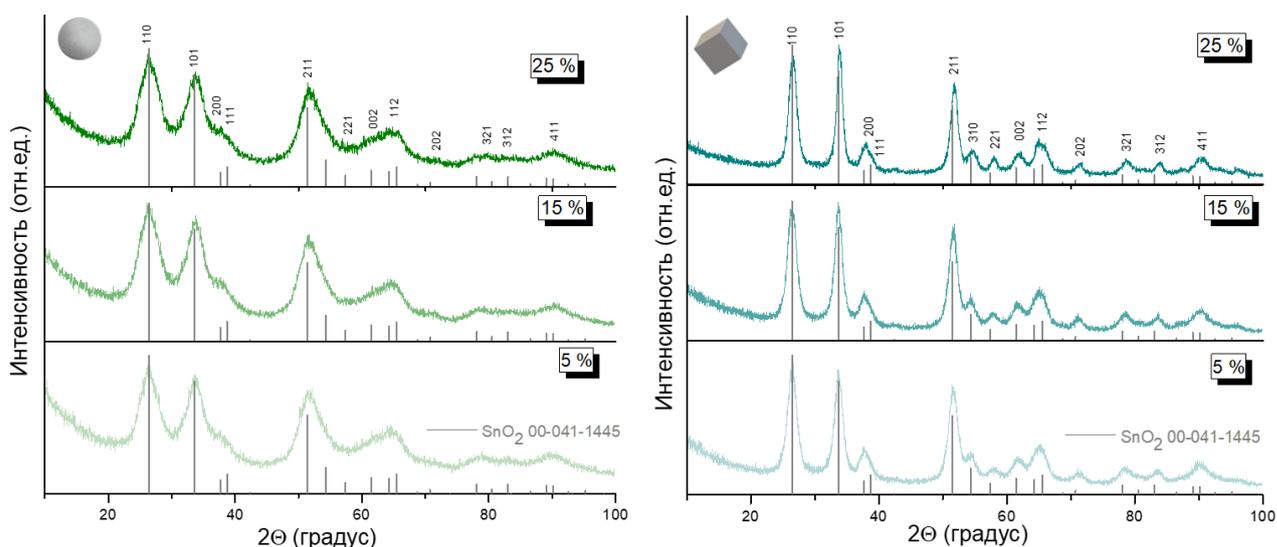


Рис.6. Дифрактограммы образцов наночастиц $Tb-SnO_2$, полученные методом соосаждения (слева) и ГТС (справа) с молярным содержанием допанта 5, 15, 25%.

Все образцы, полученные методом совместного осаждения, представляют собой наночастицы диоксида олова сферической формы со средним размером около 2 нм. Из работ нашей лаборатории [30] известно, что гидротермальная обработка приводит к изменению формы и образованию кубических частиц.

Подтверждением успешности процесса встраивания допанта в кристаллическую решетку диоксида олова является изменение параметров элементарной ячейки (таблица 4).

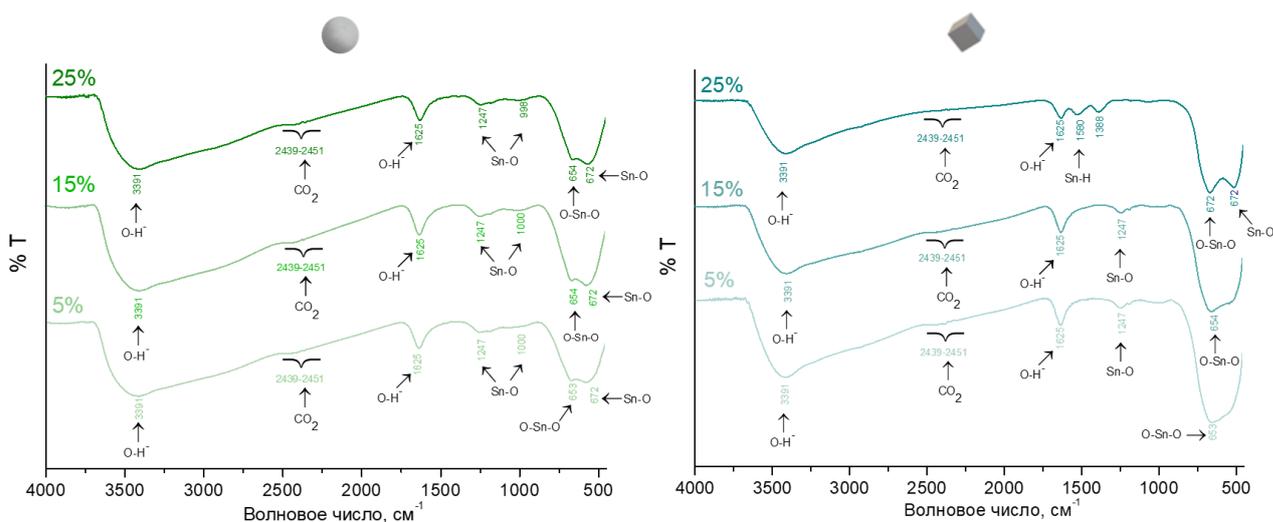


Рис.7. Ик-спектры образцов наночастиц $Tb-SnO_2$, полученные методом соосаждения (слева) и ГТС (справа) с молярным содержанием допанта 5, 15, 25%.

Во всех образцах наблюдаются пики в диапазоне 590-660 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям группы O-Sn-O в исследуемых образцах, и пики Tb-O в диапазоне длин волн 480-500 см^{-1} . Отметим, что на ИК-спектрах допированных частиц, ярко выражены пики в диапазоне 1234-1240 см^{-1} , соответствующие колебаниям групп Sn-O и O-Sn-O. Также, на ИК-спектрах образцов значительно уменьшается пик в диапазоне 1500-1600 см^{-1} , соответствующий сорбированным молекулам воды, что является свидетельством изменения состава поверхности. На ИК-спектрах всех образцов зафиксировано наличие пиков в диапазоне от 2376 до 2451 см^{-1} , которые обусловлены присутствием сорбированной молекулы CO_2 . Интенсивность этих пиков максимальна для образцов с большими значениями удельной поверхности. Пики в диапазоне длин волн 3391-3420 см^{-1} и 1624-1637 см^{-1} отвечают колебаниям группы OH^- , от поверхностных гидроксильных групп и сорбированной воды.

Изображения синтезированных наночастиц, полученные с помощью ПЭМ-спектроскопии, и распределение частиц по размерам представлены на рисунке 8.

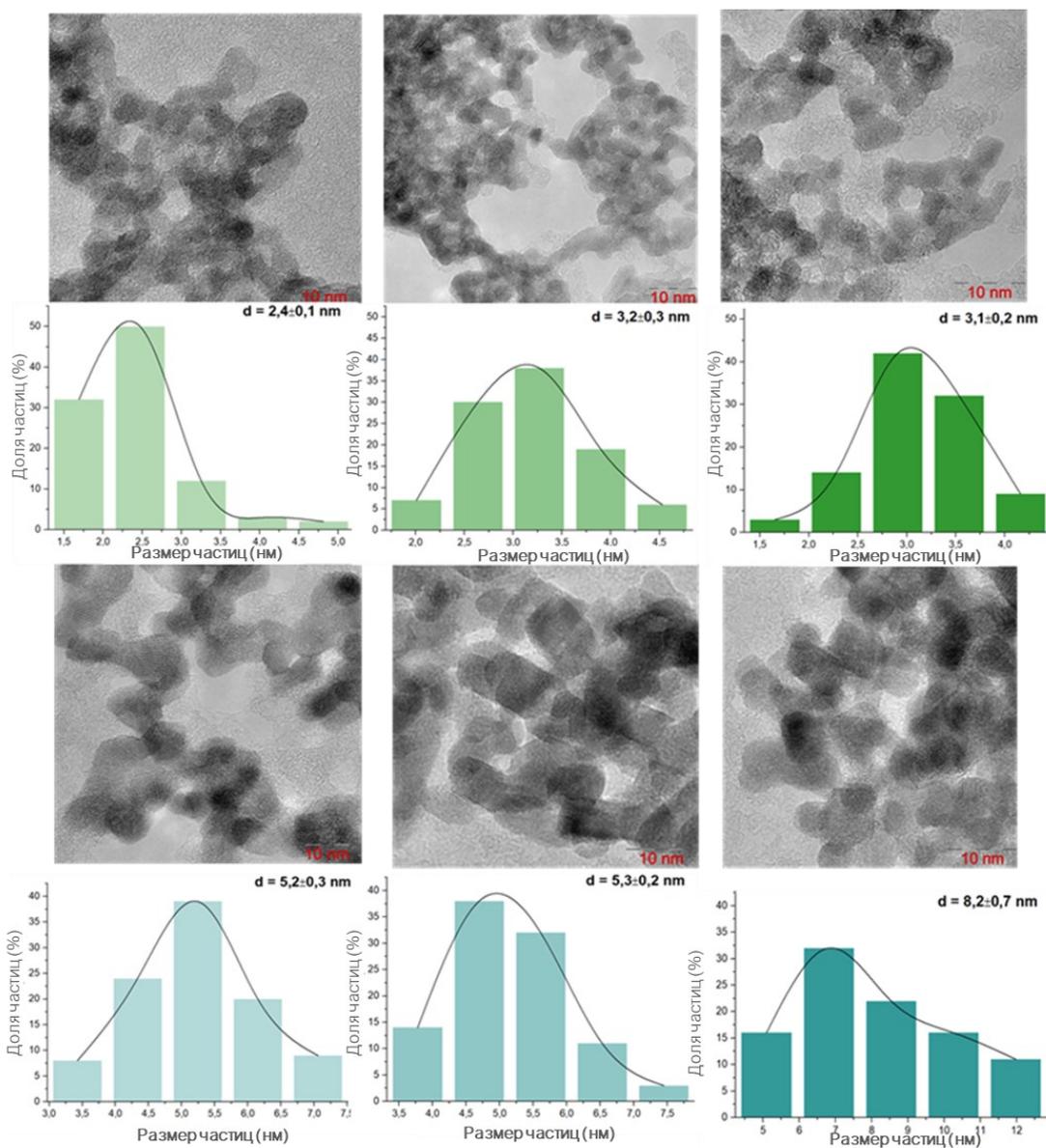


Рис.8. ПЭМ-микрофотографии и распределение частиц по размерам для образцов $Tb-SnO_2$ различной морфологии.

Для всех полученных наночастиц были также сняты спектры поглощения, представленные на рисунках 9 и 10, из которых была рассчитана ширина запрещенной зоны.

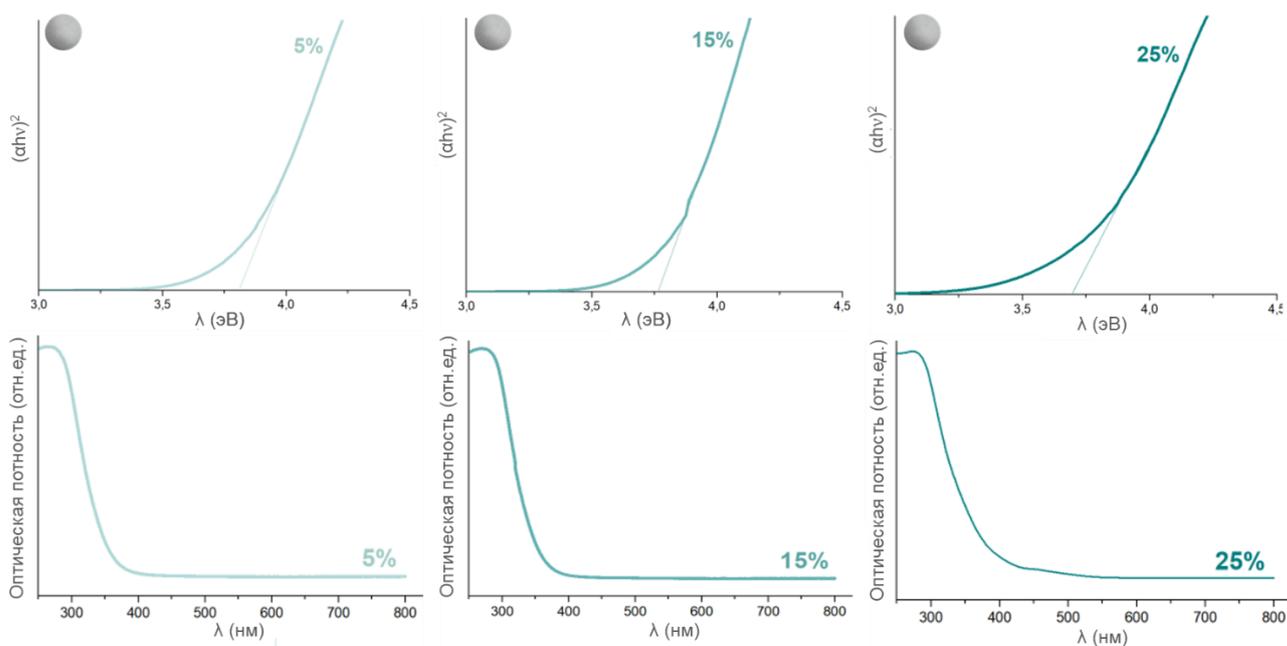


Рис.9. Спектры поглощения для образцов сферических наночастиц $Tb-SnO_2$.

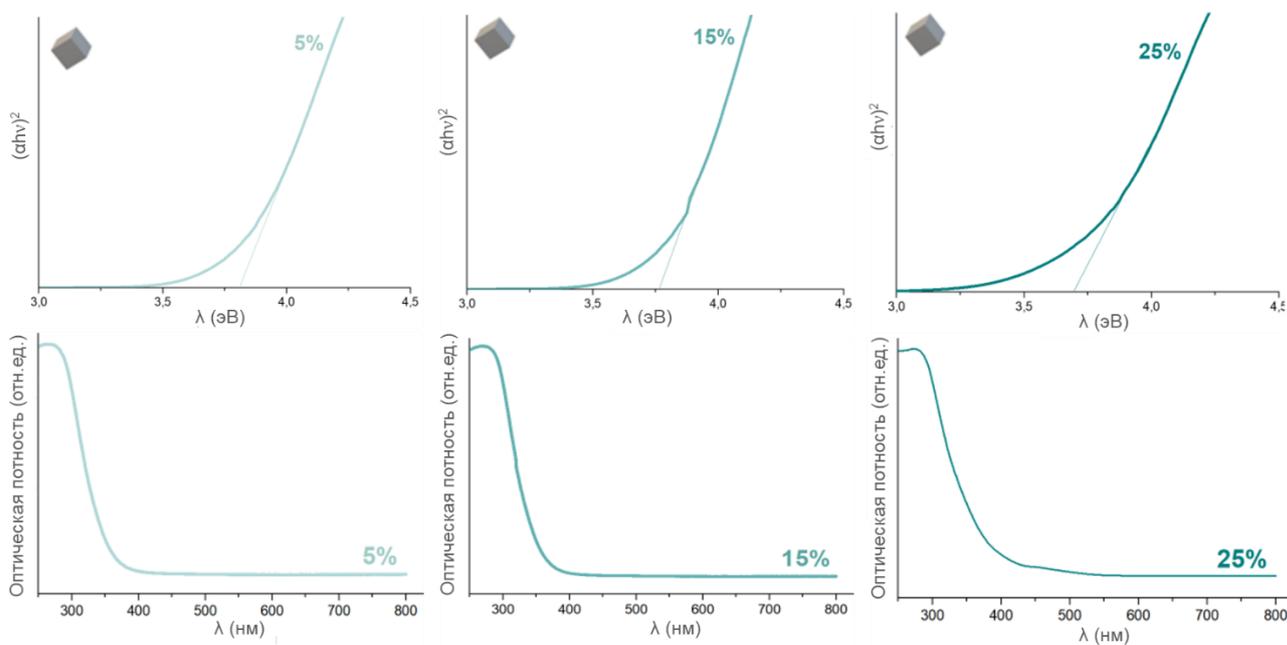


Рис.10. Спектры поглощения для образцов кубических наночастиц $Tb-SnO_2$.

Отметим, что ширина запрещенной зоны для всех образцов одинакова и составляет 3.8 – 3.9 эВ.

Для определения положения Tb в матрице SnO_2 нами были проведены квантово-химические расчеты, согласно разработанному подходу, который описан в работе [33]. На основании литературных данных, атом допанта замещает атом Sn в кристаллической решетке диоксида олова. Для исследования электронного строения наночастиц в качестве входных данных выступали параметры кристаллической

решетки, полученные методом РФА, что позволило нам провести расчетный эксперимент как для сферических, так и для кубических наночастиц.

Для обеих форм расчет проводился для образцов с мольным содержанием тербия 5 , 15 , 25% с учетом возможности расположения тербия в решетке на основании базовых понятий кристаллографии. Для образцов с мольным содержанием Тб 5% возможен один вариант положения допанта, для концентрации 15% существует 5 неэквивалентных положений допанта в структуре матрицы, а для концентрации 25% - 2 положения (рисунок 11). Для каждого варианта были рассчитаны полные энергии формирования кристаллических решеток, минимальная из которых соответствует наиболее выгодному положению допанта в структуре (выделено на рисунке розовой рамкой). Для частиц обеих форм тербий занимает одинаковое положение в структуре диоксида олова. Отметим, что для содержания 15 мол. % для частиц обеих форм и для 25 мол.% в случае кубических частиц, положение замещения соответствует обнаруженному нами ранее для европия [30].

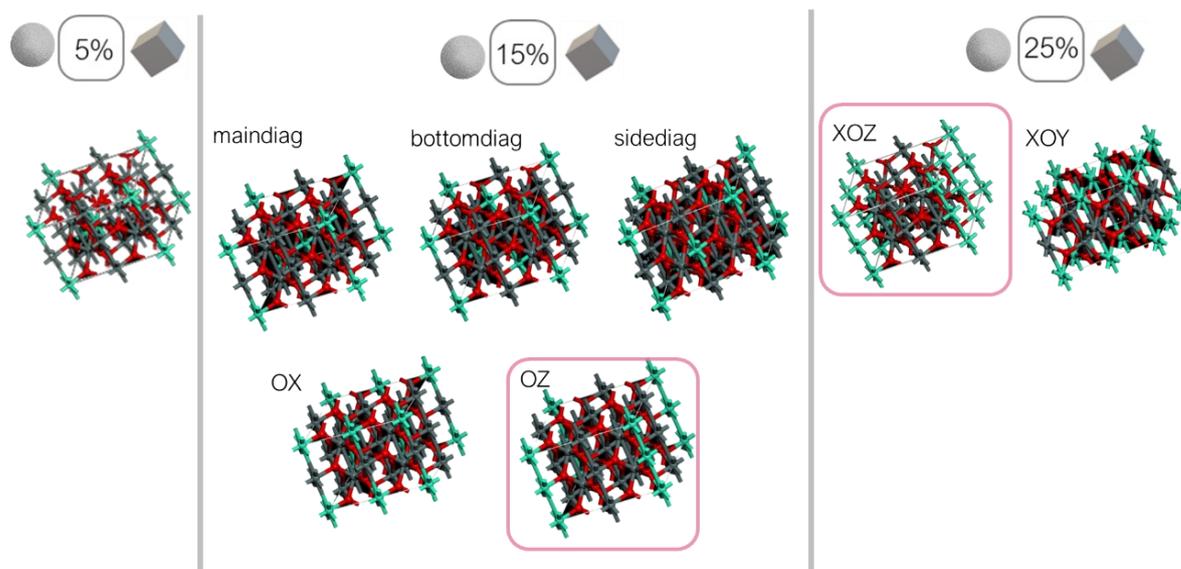


Рис.11. Варианты положения тербия в структуре SnO₂ (5, 15, 25 мол. % Tb)

Для каждого из полученных оптимальных вариантов положения допанта были получены зонные структуры и плотность состояний, приведенные на рисунках 12, 13.

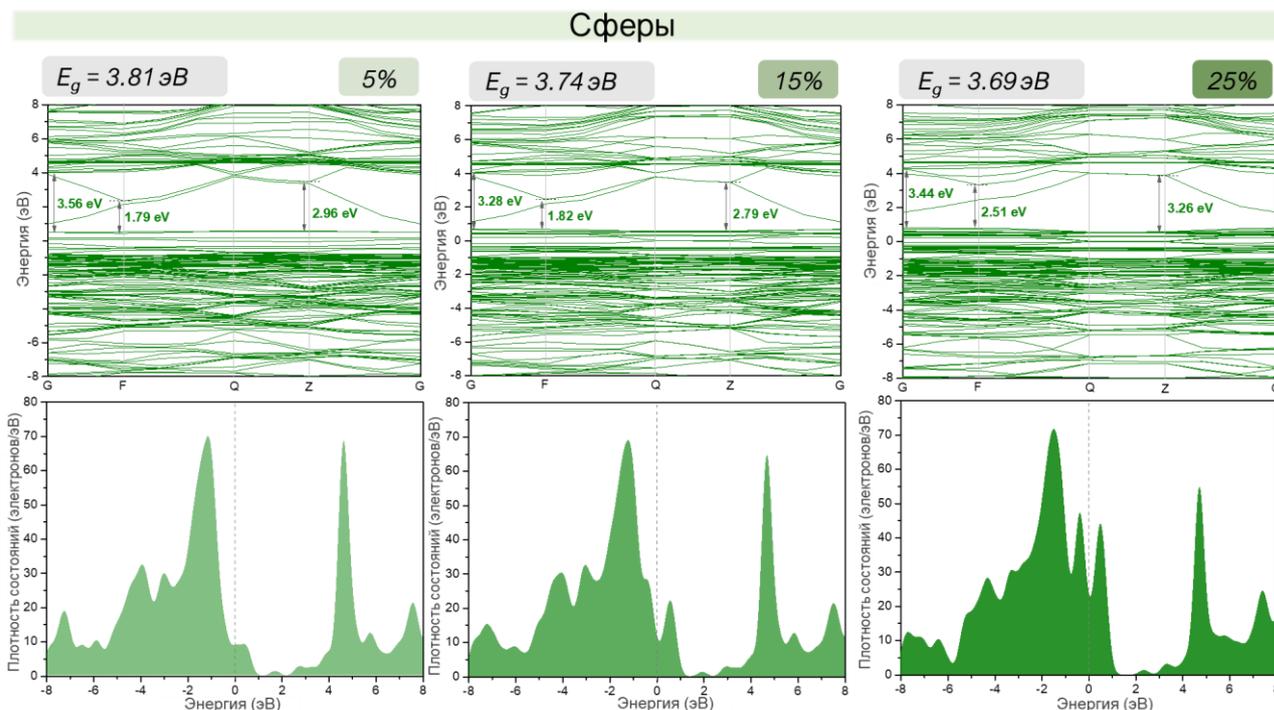


Рис.12. Зонная структура (буквы на оси x : высокие точки симметрии) и плотность состояний для сферических наночастиц $Tb-SnO_2$ (5, 15, 25 мол. % Tb)

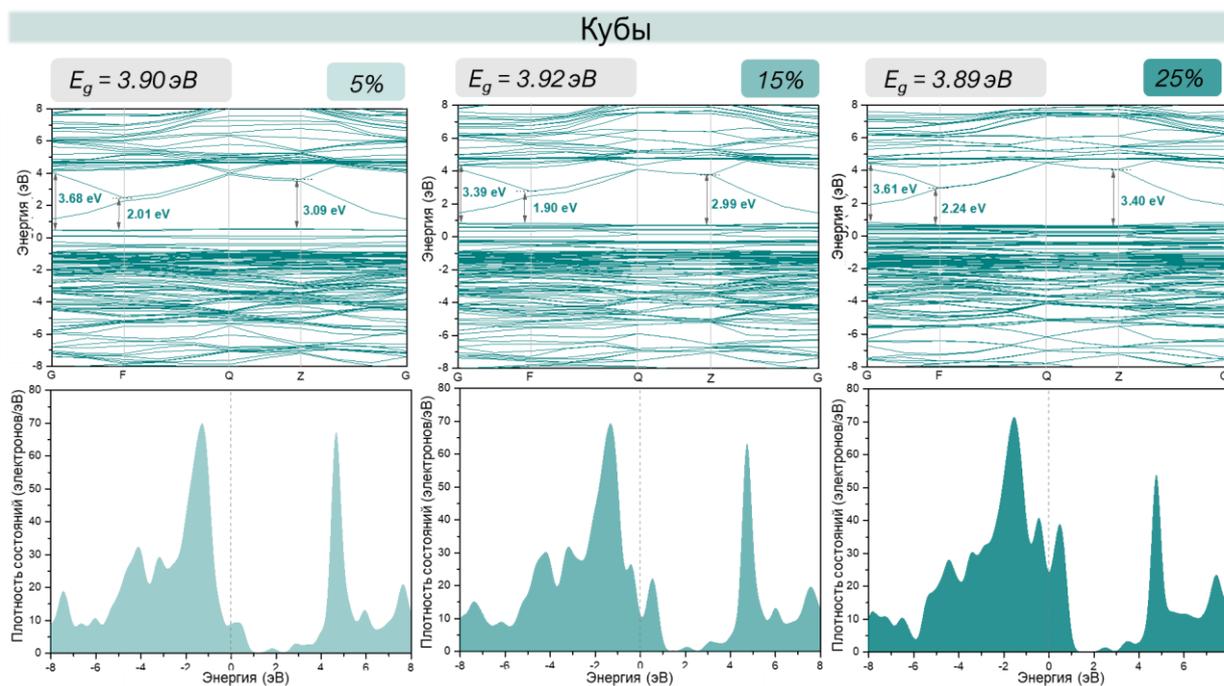


Рис.13. Зонная структура (буквы на оси x : высокие точки симметрии) и плотность состояний для кубических наночастиц $Tb-SnO_2$ (5, 15, 25 мол. % Tb)

Анализ зонной структуры показал, что для всех образцов можно выделить три перехода между энергетическими уровнями, соответствующих ширине запрещенной зоны, энергии возбуждения в фотолуминесценции и энергии источника для фотокатализа в видимой области.

Область, составляющая 3.4 – 3.7 эВ отвечает ширине запрещенной зоны, и входит в диапазон допустимых погрешностей при сравнении полученных значений с рассчитанными из спектров поглощения, что доказывает корректность проведенных нами расчетов. Поглощения и доказывает корректность проведенных нами расчетов. Переходы с энергией около 3.0 – 3.3 эВ могут приводить к люминесценции около 440 нм, что будет проверено при исследовании функциональных свойств. Наличие в запрещенной зоне уровней, отвечающих энергетическому переходу 1.8 – 2.0 эВ (688 – 620 нм) подтверждает возможность применения образцов для фотокаталитической деградации загрязнителей с использованием видимого излучения. Также следует отметить, что с ростом концентрации допанта наблюдается увеличение количества доступных энергетических уровней в верхней части валентной зоны.

Для всех образцов были сняты спектры РФЭС, приведенные на рисунке 14.

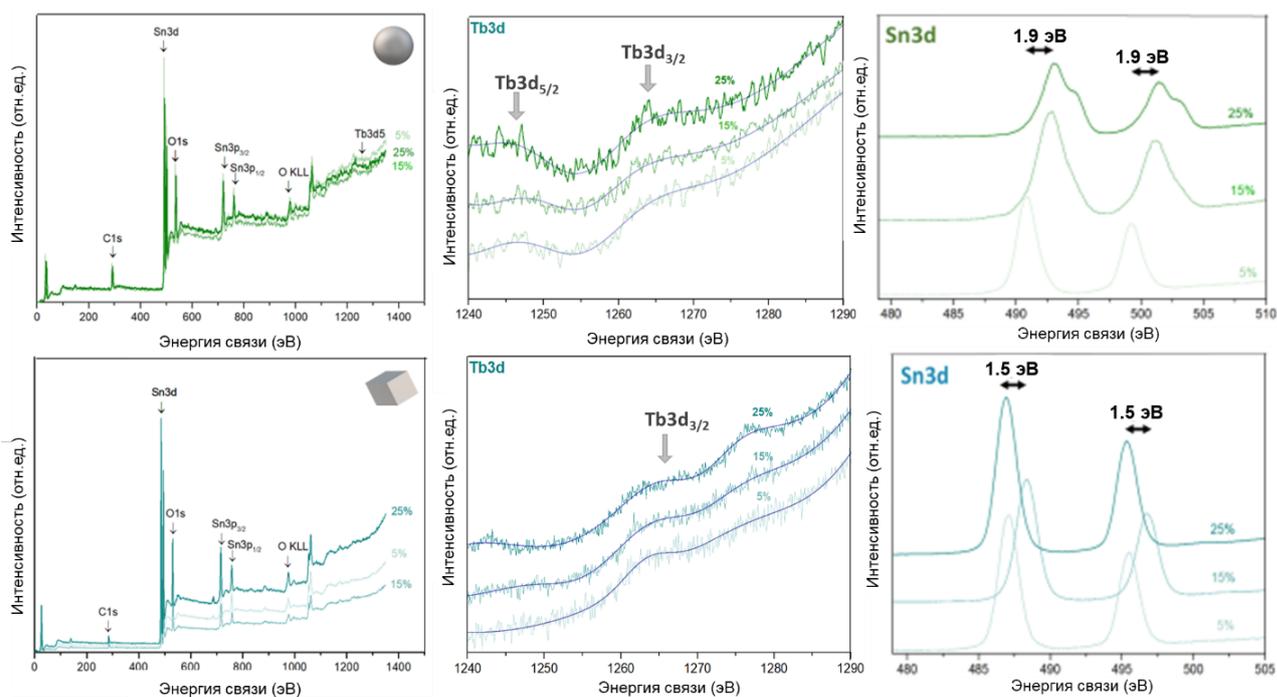


Рис.14. Спектры РФЭС. полный спектр(слева), спектр Tb 3d (в центре), спектр Sn 3d (справа) для наночастиц Tb-SnO₂ (5, 15, 25 мол. % Tb)

Полный спектр РФЭС и спектры высокого разрешения Sn 3d, Tb 3d наночастиц SnO₂, допированного тербием, изображены на рис 14, который показывает, что образец содержит Sn, Tb, O и C. Наличие углерода, вероятно, связано с адсорбцией молекул атмосферного углекислого газа поверхностью катализатора. Для сигнала Tb 3d имеются два характерных пика при энергиях связи в области 1243 и 1264 эВ, которые могут быть отнесены к Tb³⁺ 3d_{5/2} и Tb³⁺ 3d_{3/2} соответственно, [34].

На спектре Sn 3d для сферических наночастиц пики олова значительно шире, чем для кубов и могут быть разложены на два, что представлено на рисунке 15.

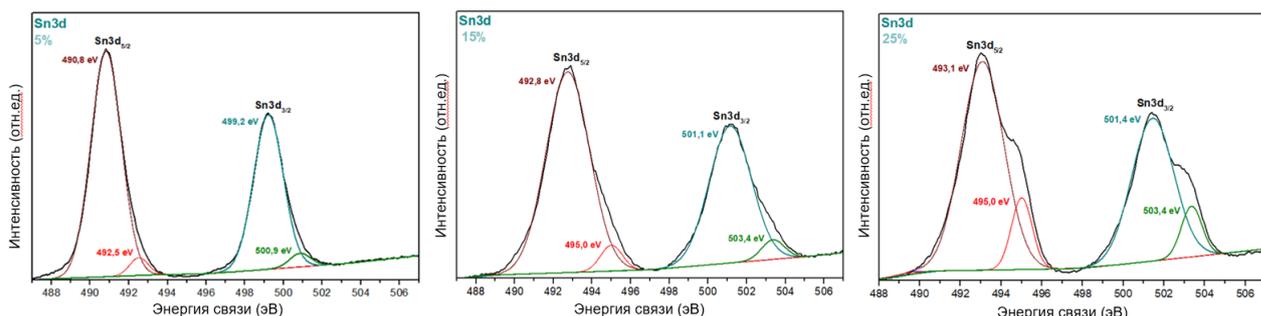


Рис.15. Спектр элемента Sn 3d для образцов сферических частиц с содержанием Tb 5, 15, 25 мол. %

Для олова максимумы пиков около 491 эВ и 500 эВ относятся к состояниям Sn 3d_{5/2} и Sn 3d_{3/2} соответственно, показывая, что Sn находится в 4+ валентном состоянии. В работе [35] двойные пики Sn 3d связывают с различным окружением олова в решетке. Разница в энергии между двойными пиками 3d составляет 8,4 эВ, что полностью соответствует энергетическому расщеплению для SnO₂ указанному в литературе [35].

Спектры РФЭС для O 1s приведены на рис 16.

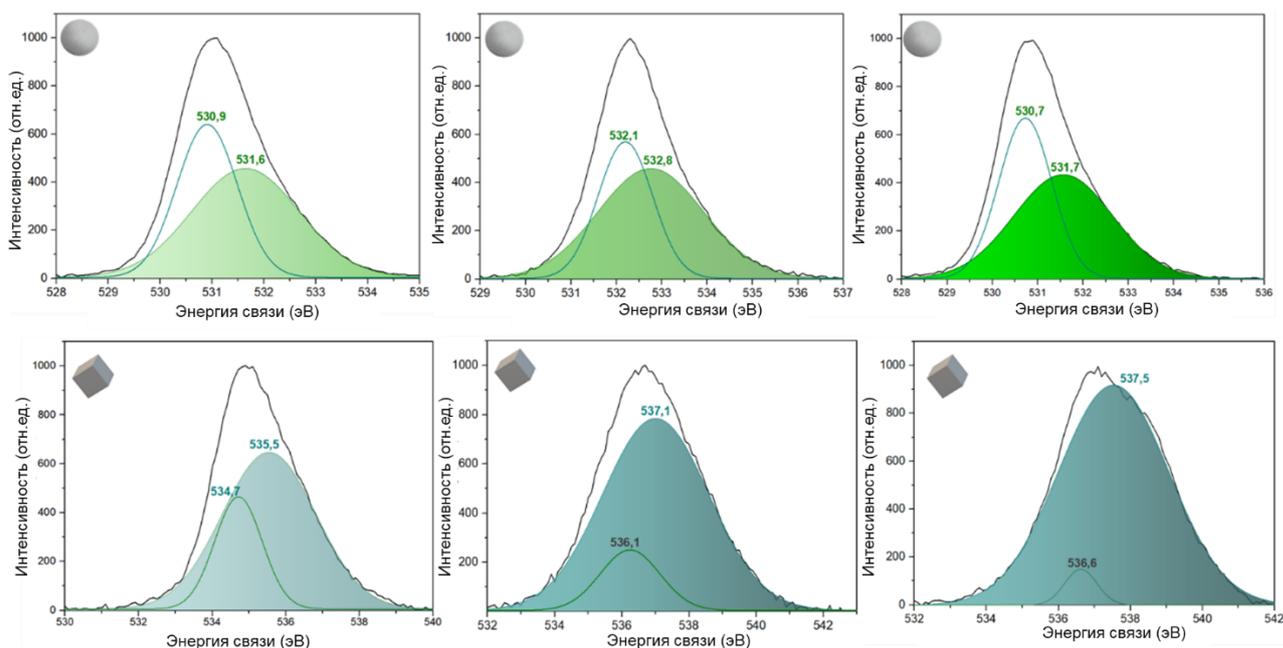


Рис.16. Спектр элемента O1s для образцов кубических и сферических частиц с содержанием Tb 5, 15, 25 мол. %

По данным различных источников спектр O1s наночастиц Tb-SnO₂ содержит два или три различных пика, которые могут быть выделены путем процедуры расщепления в программе Origin. В нашем случае были выделены два пика, данные представлены на

рисунке 16. Согласно литературным данным, энергии связи при 531 эВ относят к кислороду решетки диоксида олова, а пик около 532 эВ обусловлен присутствием кислородных вакансий в кристаллической решетке $Tb-SnO_2$ [36]. Для оценки содержания кислородных вакансий для данного пика была определена его площадь, которая указана в таблице 4 и будет обсуждена ниже.

Для доказательства отсутствия дополнительных фаз, в качестве референсного метода для рентгенофазового анализа можно использовать спектроскопию комбинационного рассеивания. Рентгенофазовый анализ дает индивидуальный набор дифракционных углов и максимумов, который характеризует кристаллографические плоскости конкретного вещества. Аналогично, спектроскопия КР дает информацию о колебаниях и связях внутри кристаллов. Таким образом, наличие побочных пиков на дифрактограммах или спектрах комбинационного рассеяния определяет присутствие побочных примесей.

Нами были исследованы спектры комбинационного рассеяния всех образцов. Результаты представлены на рисунке 17.

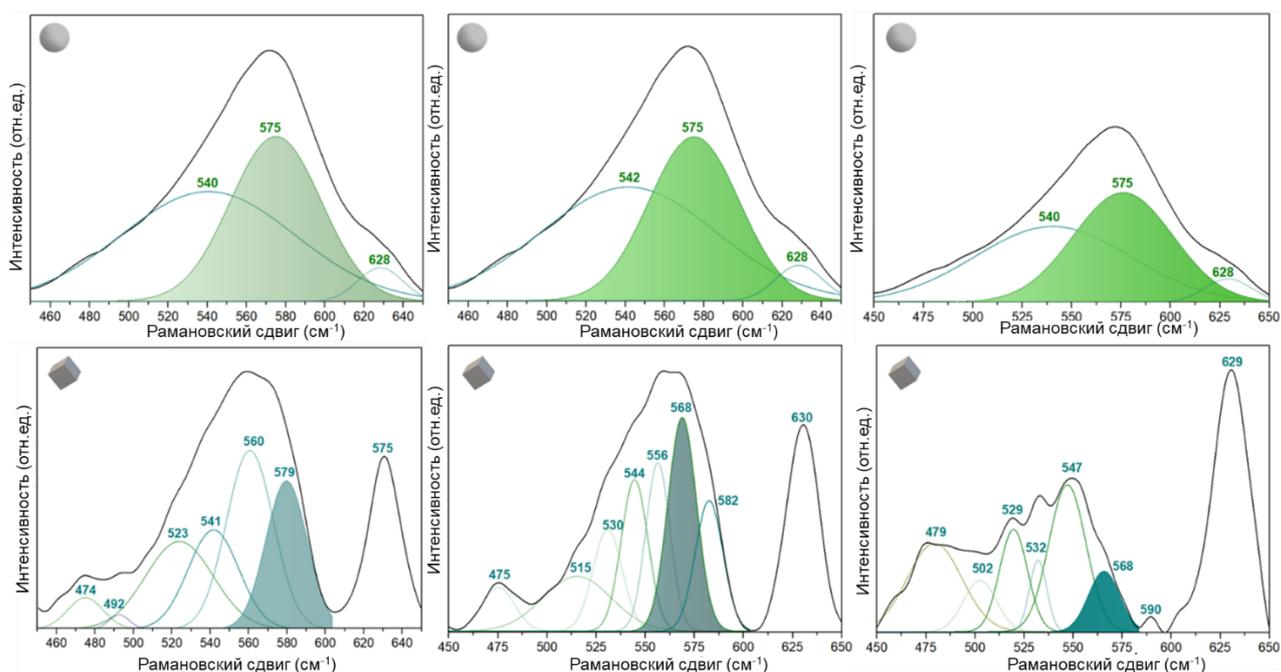


Рис.17. Площадь пика КР на 574 см^{-1} для наночастиц SnO_2 различной морфологии, допированных ионами Tb^{3+} .

На всех спектрах образцов выявлено присутствие трех характерных пиков, расположенных на 479, 629 и 772 см^{-1} , которым соответствуют моды колебаний для структуры рутила E_g (связь O), A_{1g} (связь Sn-O) и B_{2g} (связь Sn-O-Sn) [37].

Для образцов, полученных после гидротермальной обработки, наблюдается наличие дополнительных пиков при 474, 490, 520 и 560 см^{-1} , которые отвечают связи с O, Sn-O, Sn-O и Sn-O-Sn соответственно.

Дополнительно для всех образцов зафиксировано наличие пика в области 560-580 см^{-1} , точное положение зависит от условий синтеза наночастиц. Согласно [38] и как было обсуждено в литературном обзоре, данный пик связан с наличием в образцах структурных дефектов. Для оценки содержания общих дефектов нами была определена площадь данного пика, которая представлена в таблице 4 и будет обсуждена ниже.

В таблице 4 обобщены данные ПЭМ, параметры ячейки, размеры кристаллитов, площадь удельной поверхности, ширина запрещенной зоны. Δ , % - отклонение величин параметров от данных картотеки PDF.

Таким образом, полученные результаты показали, что варьируя условия синтеза можно получить допированные наночастицы диоксида олова с различными структурными параметрами.

Таблица 4. Морфологические параметры полученных сферических и кубических наночастиц Tb-SnO₂ (5, 15, 25 моль %).

Форма	Tb, %	Параметры решетки		Δ, %		d _{XRD} (нм)	ПЭМ (нм)	БЭТ (м ² •г ⁻¹)	E (эВ)	Допант	Вакансии (РФЭС)	Дефекты (КР)
		Å	Å	a	c							
Частицы сферической формы												
<i>Сферы</i>	S_5	4.786(3)	3.235(2)	1.01	1.51	1.86(6)	2.4±0.1	225	3.8	1	1178	26655
	S_15	4.785(2)	3.2307(19)	0.99	1.37	1.82(4)	3.2±0.3	240	3.8	OZ	1339	26077
	S_25	4.770(3)	3.223(3)	0.68	1.14	1.81(5)	3.1±0.2	238	3.7	XOZ	1179	26253
Частицы кубической формы												
<i>Кубы</i>	C_5	4.7582(10)	3.1989(8)	0.42	0.37	4.10(8)	5.2±0.3	152	3.9	1	2407	16838
	C_15	4.7564(9)	3.1983(7)	0.39	0.35	4.38(8)	5.3±0.2	160	3.9	OZ	3184	15321
	C_25	4.7469(7)	3.1895(6)	0.18	0.08	5.28(7)	8.2±0.7	120	3.9	XOZ	3560	1786

3.3. Фотокаталитическое поведение наночастиц Tb-SnO₂: разложение МГ

Для изучения фотокаталитической активности полученных наночастиц регистрировалась оптическая плотность раствора после 60 минут облучения в видимом спектре лампы Onlight с энергией 1.56 эВ (250 Вт).

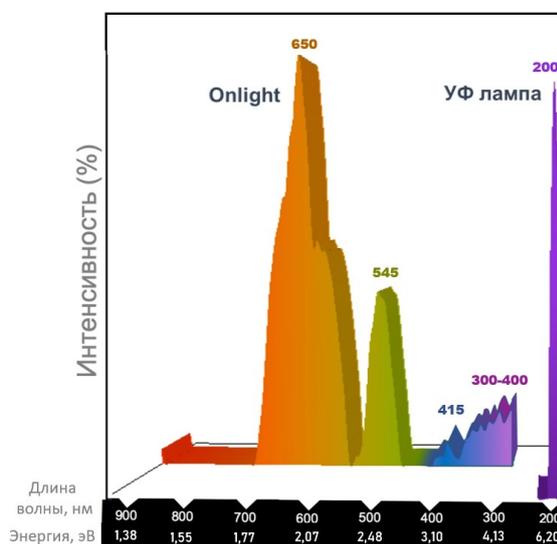


Рис.18. Спектр излучения используемого источника

Энергия (E) источника связана с диапазоном излучаемых им длин волн (λ) соотношением:

$$E = \frac{h \times c}{\lambda},$$

где h – постоянная Планка ($6.626 \cdot 10^{-34}$ кг·м²·с⁻¹), c – скорость света ($3 \cdot 10^8$ м/с).

Данный источник видимого излучения имеет максимумы на длинах волн со значением 415, 540, 655 и в диапазоне 400 – 300 нм, что в переводе на электрический эквивалент составляет около 3, 2.2, 2 и [3.1 – 4.1] эВ. Энергия используемого источника света (2 эВ < 3.8 эВ) меньше, чем значение ширины запрещенной зоны, однако процесс фотокатализа протекает успешно. Данный факт указывает на то, что фотокаталитический процесс может быть вызван наличием структурных дефектов, причем с увеличением числа дефектов возрастает эффективность фотокатализа.

Таблица 5. Результаты темной адсорбции и фотокатализа МГ в течении 60 минут в видимом свете

Форма	Tb, %	Спектрофотометрия, %	Темная адсорбция, %
<i>Сферы</i>	5	21	40
	15	31	51
	25	19	55
<i>Кубы</i>	5	73	35
	15	75	42
	25	75	56

Для всех исследованных наночастиц наблюдается характерно выраженная сорбция красителя на поверхности частиц, эффективность фотокатализа возрастает при переходе от сферических наночастиц к кубическим, полученным в процессе температурной обработки. Как следует из таблицы 4, для данных частиц характерно увеличение содержания кислородных вакансий и уменьшение содержания дефектов в кристаллической структуре. При этом зависимости коэффициентов деградации от кислородных вакансий или структурных дефектов не выявлено.

В связи с этим нами было выдвинуто предположение о том, что эффективность фотокатализа определяется, с одной стороны, наличием кислородных вакансий, увеличение содержание которых приводит к увеличению количества носителей заряда, мигрирующих к поверхности частицы, а с другой стороны – эффективностью этой миграции. Известно [39], что при столкновении с дефектами как дырки, так и электроны рекомбинируют, что приводит к увеличению эффективности их взаимодействия с водой для образования радикалов. Для проверки этого предположения нами была построена зависимость эффективности фотокатализа от соотношения вакансий и дефектов в полученных образцах.

Для всех 6 образцов данная зависимость носит экспоненциальный характер, что указывает на корректность выдвинутой нами гипотезы и позволяет нам регулировать фотокаталитическое поведение наночастиц за счет изменения их структурных параметров.

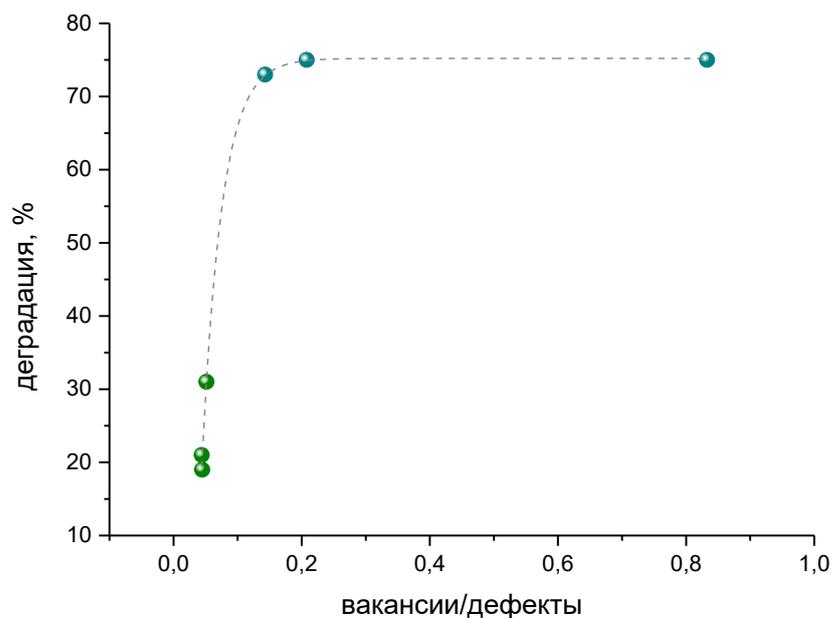


Рис.19. Зависимость коэффициента деградации от соотношения вакансии/дефекты.

Продукты деградации МГ для всех исследуемых источников света и образцов были охарактеризованы с помощью масс-спектрометрии (Рисунок 20).

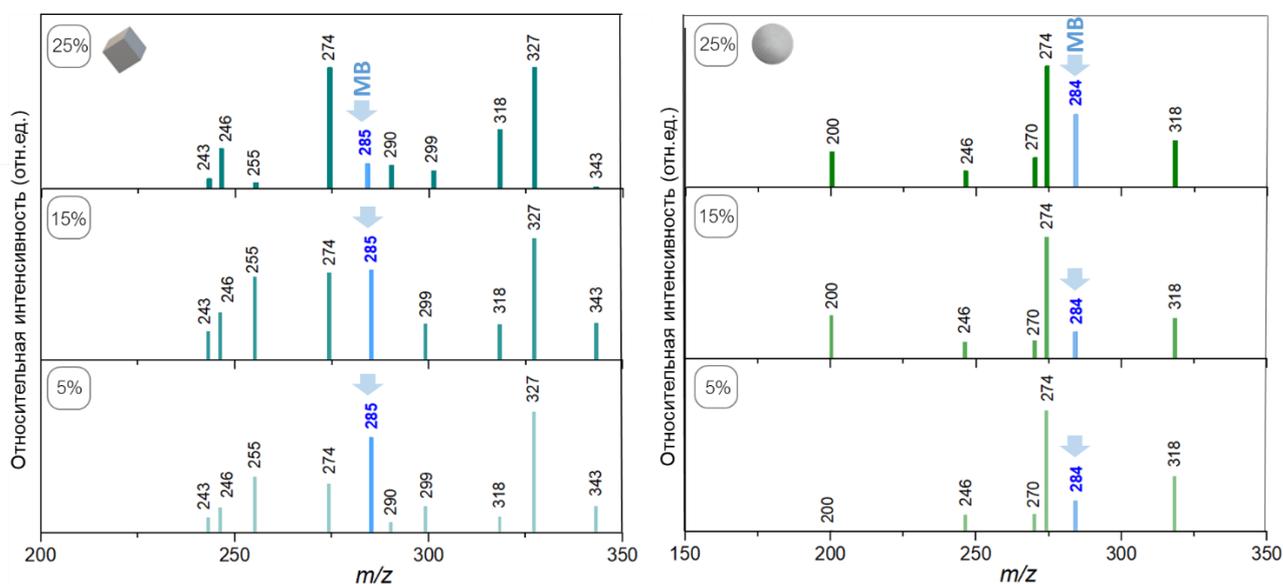


Рис.20. Масс-спектры раствора МГ после фотокатализа в видимом свете в течение 60 мин на кубических и сферических наночастицах Tb-SnO₂.

На спектрах всех образцов присутствует сигнал, отнесенный к молекуле метиленового голубого, уменьшение интенсивности которого обратно пропорционально вычисленным спектрофотометрическим методом коэффициентам

деградации. Отметим, что в случае кубических частиц краситель присутствует в катионной форме с $m/z = 285$.

На основании данных, полученных методом масс-спектрометрии, предположим схему фотокатализа красителя (рисунок 21).

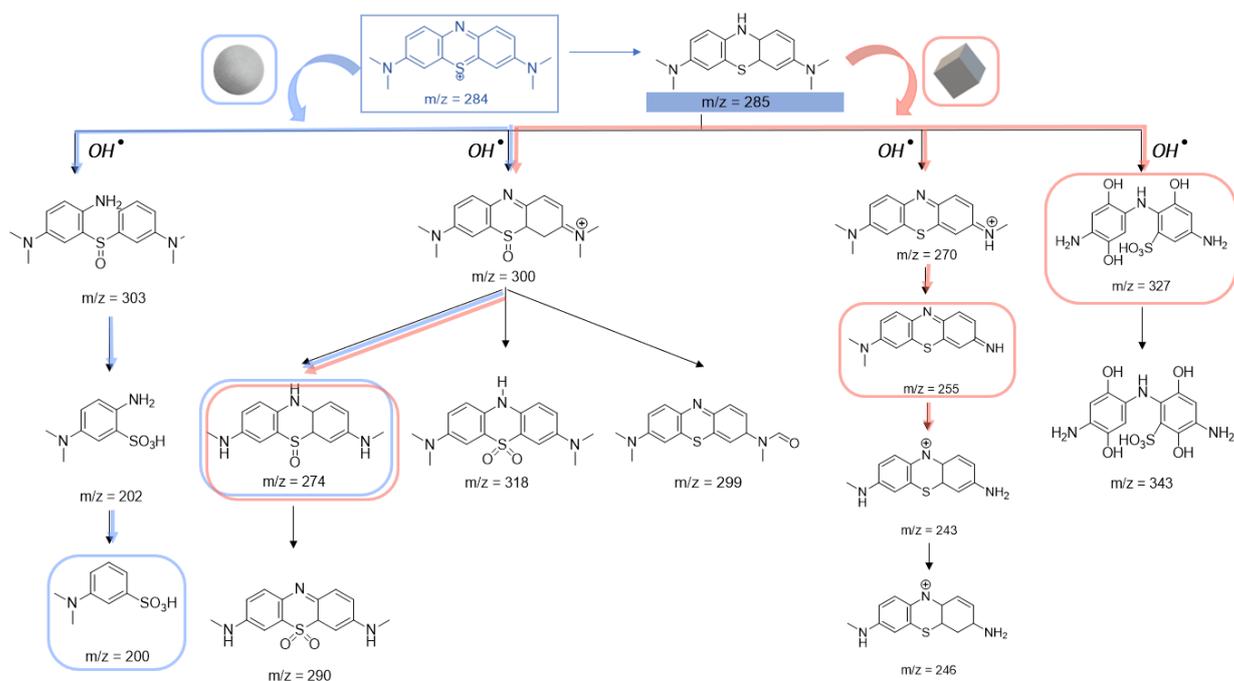


Рис.21. Предлагаемые пути деградации МГ с использованием в качестве катализаторов наночастицы $Tb-SnO_2$ (идентификация соединений на основе значений m/z , частично основана на литературных данных и частично на предположениях, сделанных в рамках этой работы).

Атака молекулы МГ активным радикалом OH направляла путь деградации по нескольким путям. Общим для сфер и кубов промежуточным продуктом является соединение с $m/z = 300$, которое образует продукт с высокой интенсивностью пика $m/z = 274$ в результате потери метильной группы [40]. Для катализа на кубических частицах более характерны атаки OH по группам $-CH_3$, приводящие к формированию продуктов с $m/z = 256$ и $m/z = 327$ [41]. Фотокатализ на $Tb-SnO_2$ сферической формы идет по пути атаки на атом серы и образованию продукта $m/z = 200$ и более окисленной формы с $m/z = 318$ [42].

Отметим, что, в целом, для частиц кубической формы характерно образование большего числа продуктов деградации, что, вероятно, обусловлено морфологией наночастиц и требует дальнейшего расчета квантово-химическими методами.

3.4. Фотокаталитическое поведение наночастиц Tb-SnO₂: разложение ОТЦ

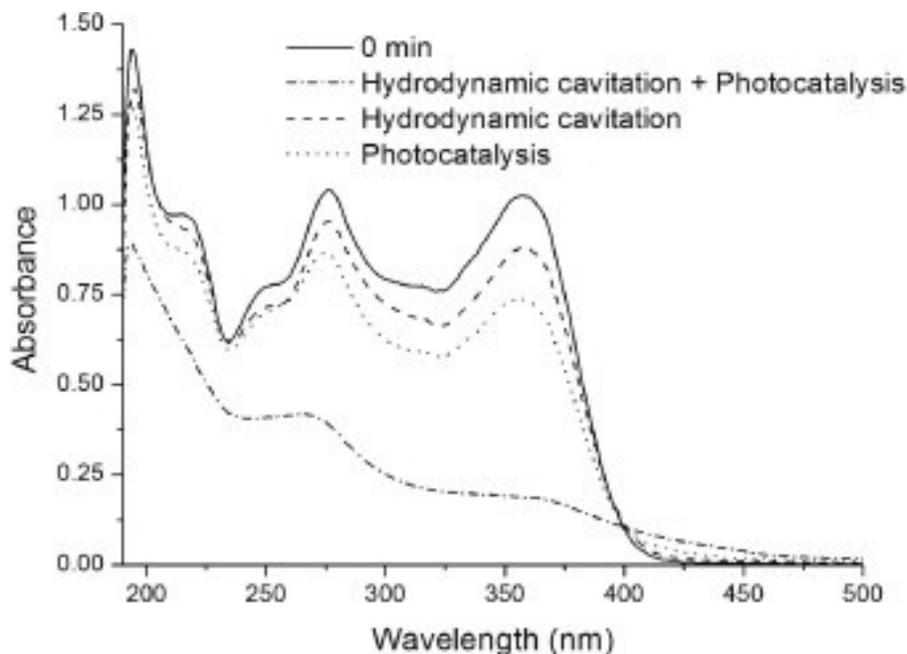


Рис.22. УФ/видимый спектр тетрациклина

Как показано на рисунке 22, спектр поглощения ОТЦ демонстрирует пики на полосах поглощения 274 нм и 354 нм, которые приписываются трикарбониламидной (А-кольцо) и фенол-дикетоновой (BCD-кольцо) резонансным группам, соответственно [43]. Уменьшение поглощения (увеличение процента деградации), наблюдаемое на длине волны 274 нм, указывает на образование продукта, вызванного разрушением кольца А, а на длине волны 354 нм – на деструкцию системы колец В, С и D (рисунок 23).

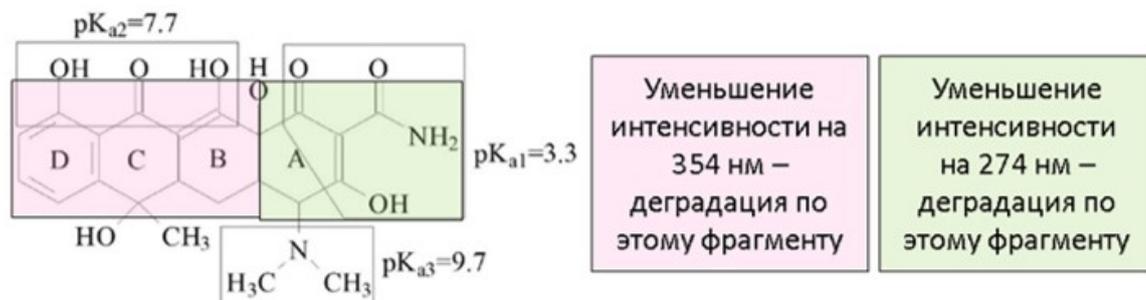


Рис.23. Структура молекулы окситетрациклина

Результаты фотокаталитического процесса проиллюстрированы в таблице 6.

Таблица 6. Коэффициенты деградации, рассчитанные из значений, полученных методами хроматографии и спектрофотометрии.

Катализатор		% деградации					
Форма	Ть, %	Хроматография		Спектрофотометрия		Темная адсорбция	
		274 nm	354 nm	274 nm	354 nm	274 nm	354 nm
<i>Сферы</i>	5	15±4	18±4	12.0±2.9	14.0±1.5	41	36
	15	13±4	17±5	9.0±1.0	17.0±2.4	45	41
	25	10±3	18±4	7.0±1.6	15.0±1.8	38	39
<i>Кубы</i>	5	29±3	27±4	23.0±2.4	22.0±2.9	48	46
	15	20±5	50±3	11.0±2.0	47.0±1.9	43	43
	25	12±5	85±3	6.0±2.1	82.0±2.8	44	38

Коэффициенты деградации, полученные с помощью спектрофотометрического метода, рассчитываются из оптических плотностей суммарно окситетрациклина и продуктов его фотокаталитического разложения.

В случае хроматографии, если разрушение молекулы незначительно (то есть не приводит к резкому изменению ее молекулярной массы), мы регистрируем также суммарный пик от молекулы окситетрациклина и продуктов ее начальной деградации.

Так как большая сходимость процентов деградации, рассчитанных по данным спектрофотометрии и хроматографии, наблюдается при длине волны 354 нм, только при выборе этого максимума поглощения возможно использование спектрофотометрического метода для определения эффективности фотокатализа.

Темная адсорбция для всех образцов одинакова и составляет около 40 %.

Для ОТЦ зафиксирована такая же экспоненциальная зависимость от соотношения вакансии/дефекты (рисунок 24), как и в случае метиленового голубого.

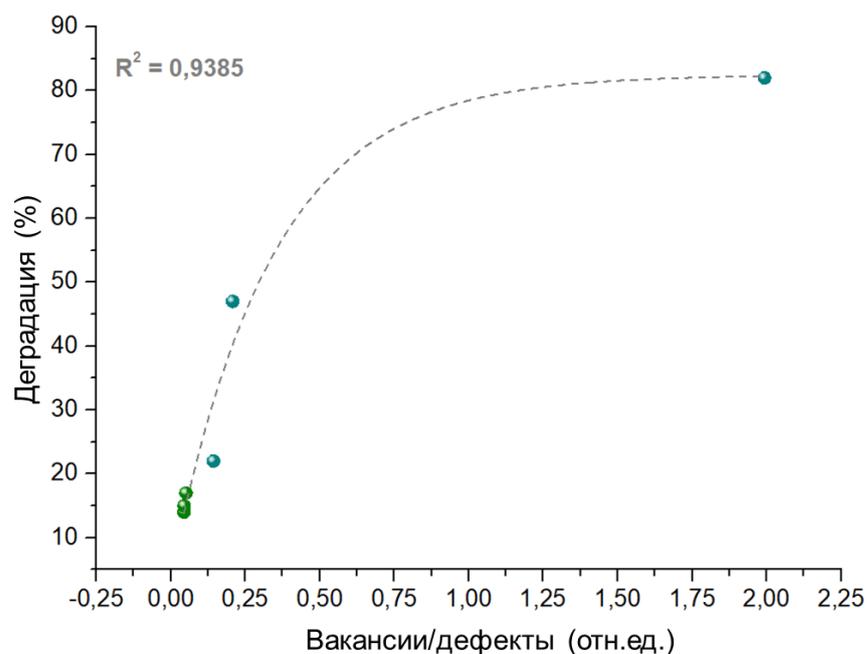


Рис.24. Зависимость коэффициента деградации от соотношения вакансии/дефекты.

Исходя из совпадения видов зависимостей для красителя и антибиотика, мы можем предсказывать структурные свойства катализатора для максимального разложения загрязнителей.

Все образцы после фотокатализа были охарактеризованы масс-спектрометрическим методом.

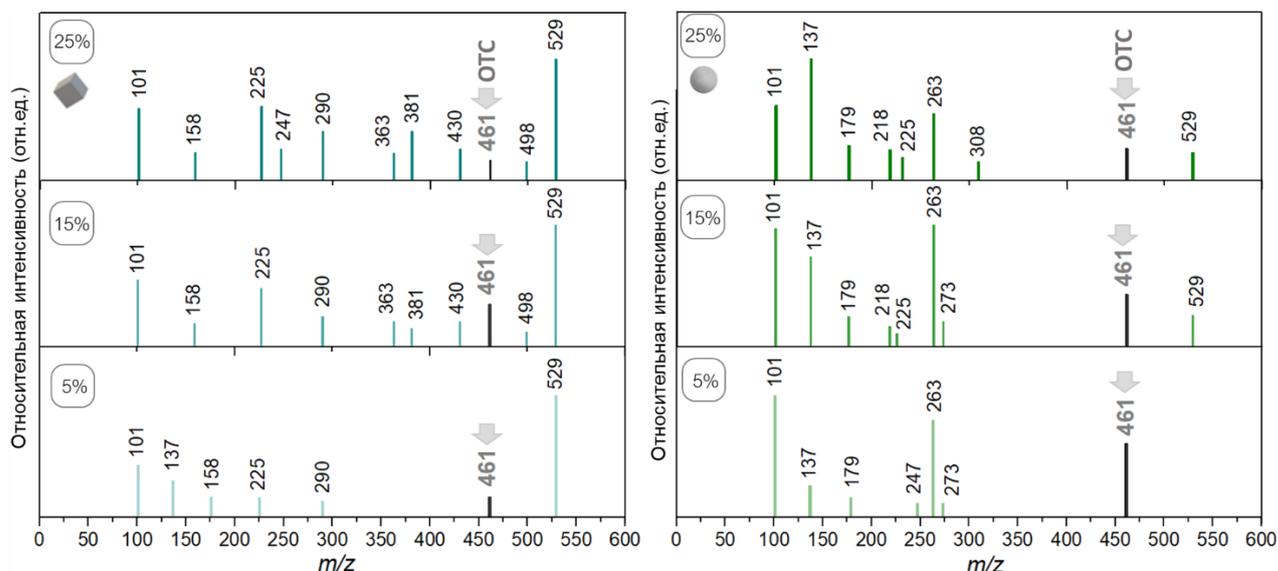


Рис.25. Масс-спектры раствора ОТЦ после фотокатализа в видимом свете в течении 60 мин на кубических и сферических наночастицах Tb-SnO₂.

На спектрах всех образцов присутствует сигнал, отнесенный к молекуле окситетрациклина $m/z = 461$, уменьшение интенсивности которого совпадает с результатами хроматографического и спектрофотометрического анализа.

На основании данных, полученных методом масс-спектрометрии, предположим схему фотокатализа антибиотика (рисунок 26).

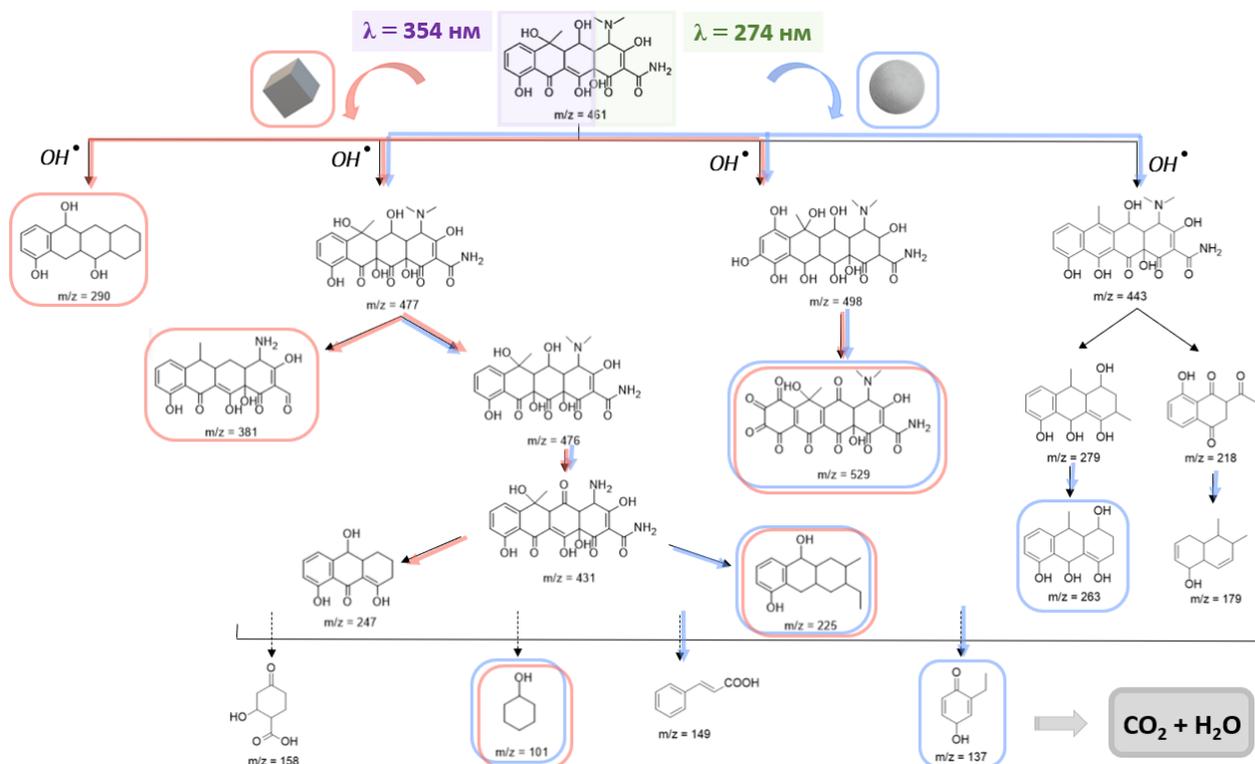


Рис.26. Предлагаемые пути деградации ОТЦ с использованием в качестве катализаторов наночастиц Tb-SnO_2 (идентификация соединений на основе значений m/z , частично основана на литературных данных и частично на предположениях, сделанных в рамках этой работы).

Атака молекулы ОТЦ активным радикалом OH^\bullet вела к протеканию процесса по двум разным направлениям: деструкции либо системы трех колец (фенол-дикетонной группа), характерное для кубических частиц, либо изменение карбамидного кольца А, присущее фотокатализу на сферах Tb-SnO_2 [44]. Общим для обеих форм промежуточным продуктом является соединение с $m/z = 225$, которое формируется из последовательной потери гидроксильных групп трехкольцевой системы и восстановлению карбамидного фрагмента [45]. Катализ на кубических частицах,

приводит к формированию продукта с $m/z = 101$, который впоследствии может быть легко окислен до CO_2 и воды. [46].

Отметим наблюдаемую разницу в масс-спектрах для частиц сферической и кубической формы, что требует дальнейшего изучения.

3.5. Фотолюминесцентные свойства наночастиц Tb-SnO₂

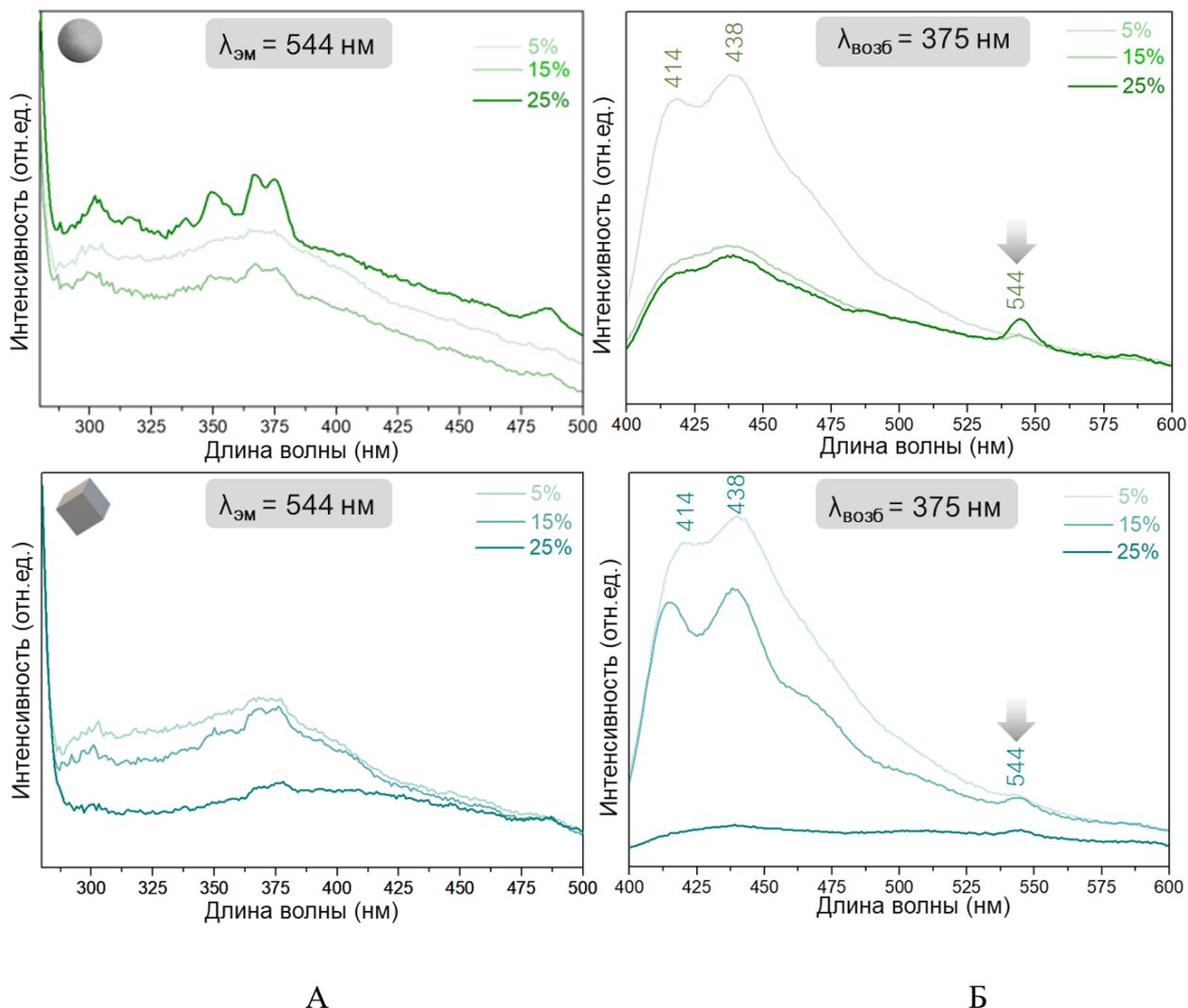


Рис.27. Спектры эмиссии при $\lambda_{\text{возб}} = 375$ нм (А) возбуждения ($\lambda_{\text{эм}} = 544$ нм) (Б) для сфер (сверху) и кубов (снизу)

На рисунке 27 представлены данные по фотолюминесценции в спрессованных порошках. На спектре возбуждения для эмиссий 544 нм (соответствующая согласно литературным данным люминесценции Tb³⁺) обнаружен максимум при 375 нм.

На спектрах эмиссии при возбуждении 375 нм наблюдается три пика – слабый ожидаемый для тербия 544 нм (переход $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), и два

дополнительных пика при 414 (3.0 эВ) и 438 нм (2.8 эВ), проявляющих максимальную интенсивность [47].

Авторы работ [25], [48] относят максимумы при 400-450 нм к электронным переходам, обусловленными наличием дефектов (в том числе поверхностных) и кислородных вакансий, которые выступают в роли центров излучения в процессе люминесценции.

В работе [49] для сферических наночастиц SnO₂ при $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм наблюдается две полосы эмиссии при 400 и 430 нм, наличие которых, по мнению авторов, вызвано кислородными вакансиями. Вакансии могут находиться в трех зарядовых состояниях: V_o^0 , V_o^+ и V_o^{++} , но люминесценция в большей степени обусловлена рекомбинацией электронов V_o^{++} с фотовозбужденными дырками в валентной зоне, при облучении образца светом с энергией 2.9 – 3.1 эВ.

Дефекты, присутствующие в структуре диоксида олова, по нашим предположениям, могут вести к тушению интенсивности свечения, выступая в роли «ловушки». При столкновении с дефектом как электроны, так и дырки, могут задерживаться в нем или вступать в процесс безызлучательной рекомбинации.

Совместный анализ данных о структурных параметрах полученных нами образцов и демонстрируемых ими интенсивностях люминесценции позволил связать пики при 414, 438 нм с наличием вакансий и дефектов в структуре полупроводников. Были обнаружены зависимости интенсивностей пиков от соотношения вакансии/дефекты.

Таким образом, люминесценция полос 414 и 418 нм соответствует кислородным вакансиям, выступающим в роли излучательных центров. Однако, наблюдается тушение люминесценции при увеличении концентрации Tb от 5 до 25 мольных % как для кубических, так и для сферических наночастиц, что связано с разной степенью дефектности структуры образцов.

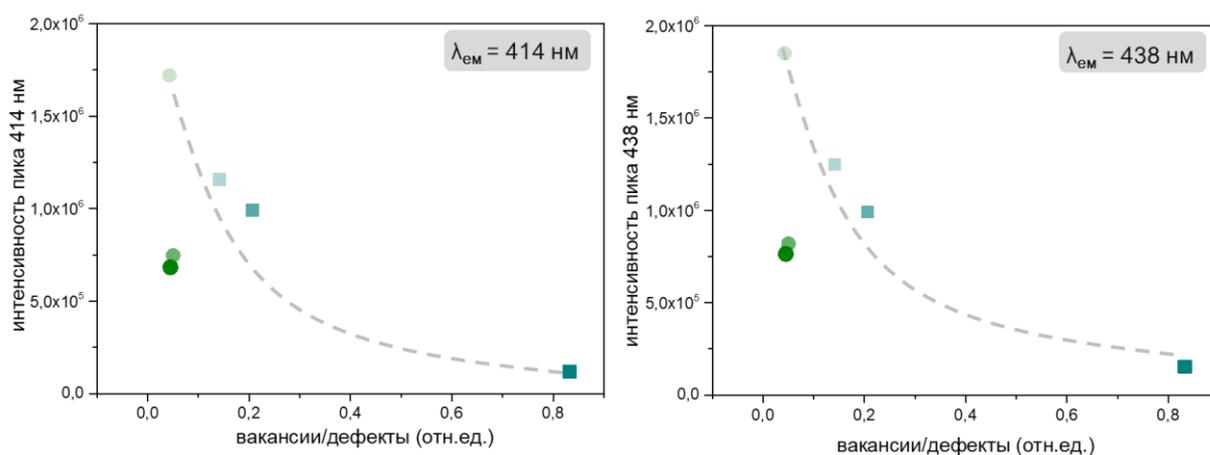


Рис.28. Зависимости интенсивности люминесценции при длинах волн 414 и 438 нм от соотношения вакансии/дефекты.

В таблице 7 представлены данные по интенсивности люминесценции при 544 нм в зависимости от концентрации допанта. Видно, что для выбранной полосы интенсивность уменьшается при переходе от 5 к 15 мол. % допанта, а при наибольшей концентрации наблюдается либо спад, либо рост параметра в зависимости от формы частиц.

Таблица 7. Интенсивность люминесценции при 544 нм

Форма наночастиц	Интенсивность люминесценции при 544 нм		
	5 моль % Tb	15 моль % Tb	25 моль % Tb
Сферы	380000	350000	440000
Кубы	260000	250000	130000

В работе [29] указывают на эффект тушения люминесценции в зависимости от окружения допанта в ячейке. Как следует из данных представленных на рисунке 11, в нашем случае тербий занимает одинаковое положение вне зависимости от формы частиц. Поэтому наблюдаемое нами тушение не связано с положением допанта.

Далее мы обратились к работам [24], [27]. В [27] наблюдается рост интенсивности люминесценции Eu (пики 590 и 615 нм) при отжиге (от 600 до 1200°C) образцов сферических частиц SnO₂ с 1 атомным % европия, приводящем к более упорядоченной структуре и уменьшению дефектности. В работе [24] авторы установили наличие выраженной эмиссии 540 нм для допированного (7 моль %) и

недопированного Tb образцов, при этом для первого образца интенсивность выше. Авторы связывают наблюдаемое для недопированного образца поведение с наличием кислородных вакансий. При этом обсуждение собственной люминесценция тербия и возможного синергетического эффекта отсутствует.

Поэтому мы предположили, что наблюдаемое нами увеличение (в случае сферических частиц) и уменьшение (в случае кубических частиц) интенсивности люминесценции при переходе от 15 к 25 мольным % Tb может быть вызвано присутствием дефектов или кислородных вакансий.

Таблица 8. Изменение структурных и люминесцентных параметров для частиц различной формы в зависимости от концентрации Tb

Tb, %	Параметр		
	Интенсивность фотолюминесценции при 544 нм	Количество дефектов	Количество вакансий
5-15	<i>Сферы:</i> уменьшается <i>Кубы:</i> уменьшается	<i>Сферы:</i> уменьшается <i>Кубы:</i> уменьшается	<i>Сферы:</i> увеличивается <i>Кубы:</i> увеличивается
15-25	<i>Сферы:</i> увеличивается <i>Кубы:</i> уменьшается	<i>Сферы:</i> увеличивается <i>Кубы:</i> уменьшается	<i>Сферы:</i> уменьшается <i>Кубы:</i> увеличивается

В работе [50] говорится о возможных процессах релаксации в матрице SnO₂, связанных с наличием кислородных вакансий. Облучение диоксида олова квантом света с энергией, соответствующей длине волны возбуждения кислородной вакансии (порядка 2.6 – 3.0 эВ) приводит к образованию положительно заряженных дырок в валентной зоне и электронов в зоне проводимости. Во-первых, при столкновении дырки на поверхности SnO₂ с кислородной вакансией, в валентной зоне может образоваться излучательный центр, который мигрирует в объем частицы и рекомбинирует с электроном с образованием нового отрицательно-заряженного центра (обозначим Vo²⁻) на поверхности. Далее рекомбинация Vo²⁻ с электроном в зоне проводимости приводит к эмиссии в синем диапазоне видимой области спектра (область 430 – 470 нм). Во-вторых, и дырка, и электрон при столкновении с вакансией

кислорода могут задержаться в ней и безызлучательно рекомбинировать на поверхности частицы, что может приводить к тушению люминесценции.

В работе [51] для наночастиц Ce-SnO₂ при повышении концентрации допанта от 0 до 2 массовых % наблюдается повышение интенсивности люминесценции полосы Ce при 400 нм, а при увеличении концентрации Ce до 5% интенсивность снижается. Количественная оценка содержания кислородных вакансий авторами не проводилась, однако они предполагают, что введение допанта способствует образованию большего количества вакансий, приводящее к увеличению интенсивности свечения. Тушение люминесценции при высоких концентрациях связывалось с рекомбинацией гораздо большего числа электронов и дырок при столкновении с вакансиями. Таким образом, мы можем предположить наличие предельной концентрации тушения фотолюминесценции кислородными вакансиями.

Таким образом, влияние **числа вакансий** на люминесцентные параметры может быть связано:

- с высоким содержанием вакансий, выступающих в роли центров излучения;
- с ролью вакансий в качестве тушителей люминесценции.

Мы предполагаем, что **дефекты** могут выступать в качестве тушителей люминесценции из-за процессов рекомбинации электронов при столкновении с ними.

В нашем случае интенсивность люминесценции меняется симбатно с изменением числа дефектов при этом, если дефекты – это «ловушки», то люминесценция должна уменьшаться при увеличении их числа. В связи с этим, на интенсивность свечения влияют не дефекты.

Что касается вакансий, действительно, для частиц обеих форм мы наблюдаем во всем диапазоне концентраций допанта, что большей интенсивности люминесценции соответствует меньшее количество кислородных вакансий.

Для удобства полученные данные сведены на графике зависимости от содержания вакансий, представленном на рисунке 29.

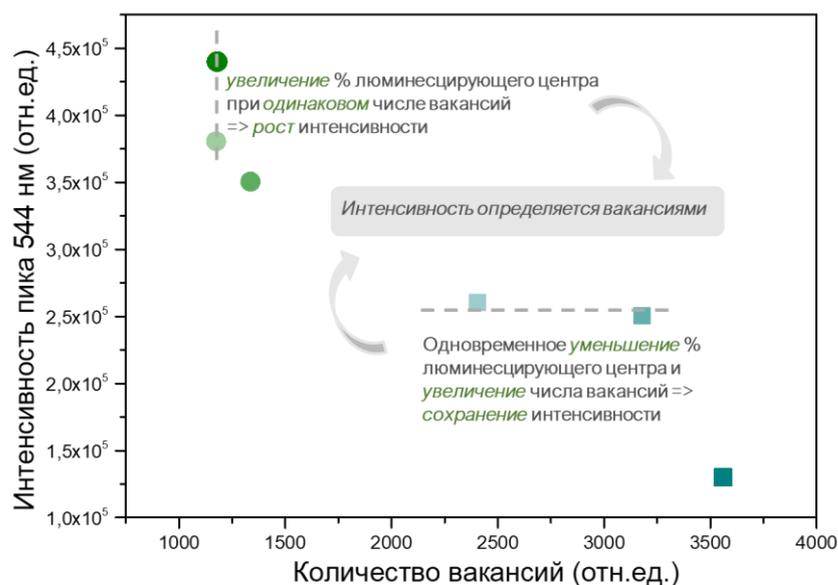


Рис.29. Зависимость интенсивности люминесценции при 544 нм от количества вакансий

Для сферических частиц при одинаковом количестве кислородных вакансий и увеличении концентрации тербия от 5 до 25 мольных % наблюдается рост интенсивности люминесценции (рисунок 29).

Для частиц кубической формы при одновременном увеличении количества вакансий и содержания допанта наблюдается примерно одинаковая интенсивность люминесценции.

Таким образом, мы можем сделать вывод о том, что в нашем случае интенсивность люминесценции зависит как от концентрации допанта, так и от количества кислородных вакансий. Так как собственная люминесценция кислородных вакансий лежит в области 414 – 440 нм, в нашем случае они выступают в роли «ловушки», при столкновении с которой может произойти безызлучательная рекомбинация. Причем, чем выше концентрация допанта и меньше количество вакансий, тем интенсивнее люминесценция.

Таким образом, для эффективного фотокатализа требуется как можно больше вакансий и как можно меньше дефектов. В случае люминесценции, для повышения ее интенсивности необходимо меньшее содержание кислородных вакансий.

ВЫВОДЫ

1. Методам совместного осаждения и методом совместного осаждения с последующей гидротермальной обработкой были получены сферические и кубические наночастицы Tb-SnO₂.

2. Все образцы были охарактеризованы с помощью методов РФА, ПЭМ, ИК-спектроскопии, БЭТ, спектроскопии КР и РФЭС для определения соотношения вакансии/дефекты. Ширина запрещенной зоны рассчитывалась из спектров поглощения.

3. Была изучена фотокаталитическая активность и теневая адсорбция органического красителя метиленового голубого с спектрофотометрическим и масс-спектрометрическим детектированием аналита. Величина адсорбции не превышает 56%. Выявлена экспоненциальная зависимость коэффициента деградации от соотношения вакансии/дефекты.

4. Был изучен процесс фотокатализа бесцветного органического антибиотика ОЦ. Эффективность и глубину фотодеградации оценивали методами спектрофотометрии, хроматографии и масс-спектрометрии соответственно. Показано, что значения, полученные двумя методами, коррелируют друг с другом, что позволяет использовать спектрофотометрию для количественной оценки фотокатализа, как наиболее быстрый метод. Зафиксирована такая же, как и в случае МГ, экспоненциальная зависимость коэффициента деградации от соотношения вакансии/дефекты.

5. Исследованы фотолюминесцентные свойства наночастиц Tb-SnO₂. На спектрах эмиссии, снятых для таблеток при длине волны возбуждающего излучения 375 нм, наблюдаются пики на длинах волн 414, 440, 544 нм. Для первых двух пиков выявлена экспоненциальная зависимость интенсивности люминесценции от соотношения вакансии/дефекты. Интенсивность пика 554 нм, отвечающего Tb, зависит от количества кислородных вакансий в структуре диоксида олова.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает благодарность научному парку СПбГУ, в том числе ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Нанотехнологии» и «Методы анализа состава вещества».

Работа выполнена совместно с лабораторией д.х.н., профессора РАН Булатова Андрея Васильевича при участии аспиранта Черкашиной Ксении Дмитриевны.

Выражаем отдельную благодарность доценту кафедры физической химии ИХ СПбГУ к.ф-м.н. Вознесенскому М.А. за помощь в проведении компьютерного моделирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crystal Structure SnO₂ (Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, © 2016)
2. Zhizhong Yuan, Dongsheng Li, Zhihong Liu, Xiaoqiang Li, Minghu Wang, Peihong Cheng, Peiliang Chen, Deren Yang: Enhanced photoluminescence of Tb³⁺ in SnO₂ by phosphorus diffusion process
3. Gurpreet Singh, Rengasamy Thangaraj, Ravi Chand: Singh Effect of crystallite size, Raman surface modes and surface basicity on the gas sensing behavior of terbium-doped SnO₂ nanoparticles
4. Ning Chen, Bin Liu, Peng Zhang, Chenrui Wang, Yanping Wei Chang, Wanyu Hong: Enhanced photocatalytic performance of Ce-doped SnO₂ hollow spheres by a one-pot hydrothermal method
5. K.Mallikarjunaa, Gazi A.K. M. Rafiqul, Baria S., V.Prabhakar, Vattikutib, Haekyoung Kim: Synthesis of carbon-doped SnO₂ nanostructures for visible-light-driven photocatalytic hydrogen production from water splitting
6. Jan Linnros, Tom Gregorkiewicz, Rob Elliman, Lionel Kimerling: Excitation process and photoluminescence properties of Tb³⁺ and Eu³⁺ ions in SnO₂ and in SnO₂: Porous silicon hosts
7. Can Lu Junxi Wang Fei Xu, Anqi Wang, Dawei Meng: Gd doped SnO₂ hierarchical structures formed by a hydrothermal route with remarkably enhanced photocatalytic performance
8. Susanne L.Skjærv, Mikkel Juelsholt, Kirsten M.Jensen: In situ scattering studies of material formation during wet-chemical syntheses
9. Ladislav Kavan: Conduction band engineering in semiconducting oxides (TiO₂, SnO₂): Applications in perovskite photovoltaics and beyond
10. The effect of reaction medium and hydrothermal synthesis conditions on morphological parameters and thermal behavior SnO₂ nanoparticles
11. Chi Hieu, Nguyena, Chun-Chieh, Fu Ruey, Shin Juang: Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways
12. Nasuha, B.H. Hameed, Azam T. Mohd Din, Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue, Journal of Hazardous Materials, Volume 175, Issues 1–3, 2010, Pages 126-132

13. Mahboob Ullah, Se-Min Ban, Dae-Sung Kim: Optimization of dispersed LaPO₄:Tb nanosol and their photoluminescence properties, *Optical Materials*
14. Yan Li, Jiuying Tian, Tong Yuan, Po Wang, Jusheng Lu, A sensitive photoelectrochemical aptasensor for oxytetracycline based on a signal “switch off-on” strategy, *Sensors and Actuators B: Chemical*
15. E.N. Dattoli, Q. Wan, W. Guo, Y. Chen, X. Pan, W. Lu *Nano Lett.*, 7 (2007), pp. 2463-2469
16. K.M. Jensen, M. Christensen, P. Juhas, C. Tyrsted, E.D. Bøjesen, N. Lock, B.B. Iversen *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (15) (2012), pp. 6785-6792
17. K.M. Jensen, M. Christensen, P. Juhas, C. Tyrsted, E.D. Bøjesen, N. Lock, S.J.L. Billinge, B.B. Iversen *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012), pp. 6785-6792
18. Y. Zhang, A. Kolmakov, Y. Lilach, M. Moskovits *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005), pp. 1923-1929
19. P.V.Jithina, K.Sudheendran, K.J.Sankaran, Joji Kurian: Influence of Fe-doping on the structural and photoluminescence properties and on the band-gap narrowing of SnO₂ nanoparticles
20. Pengfei Feng, Jiachi Zhang, Qingsong Qin, Rui Hu, Yuhua Wang: synthesis and afterglow luminescence properties of SnO₂:Zr⁴⁺ spheres for potential application in drug delivery / *Materials Research Bulletin*, Volume 50, 2014, Pages 365-368
21. Samwel Mchele Limbu, Han Zhang, Yuan Luo, Li-Qiao Chen, Meiling Zhang, Zhen-Yu Du, High carbohydrate diet partially protects Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) side effects, *Environmental Pollution*
22. Atee Ahmed, M. Naseem, Siddique T.Ali, P.Tripathi: Defect assisted improved room temperature ferromagnetism in Ce doped SnO₂ nanoparticles
23. Xinjie Song, Guodong Qin, Gang Cheng, Wenjie Jiang, XunChen, Wenxin Dai, Xianzhi Fu: Oxygen defect-induced NO⁻ intermediates promoting NO deep oxidation over Ce doped SnO₂ under visible light
24. Li Wang, Shuyi Ma, Xiaoli Xu, Jianpeng Li, Tingting Yang, Pengfei Cao, Pengdou Yun, Shengyi Wang, Ting Han: Oxygen vacancy-based Tb-doped SnO₂ nanotubes as an ultra-sensitive sensor for ethanol detection / *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 344, 2021

25. Bruno M. Morais Faustino, Peter J.S. Foot, Roman A. Kresinski: Lanthanide luminescence sensitization via SnO₂ nanoparticle host energy transfer / *Journal of Luminescence*, Volume 206, 2019, Pages 205-210
26. Valter Kiisk, Triin Kangur, Madis Paalo, Tanel Tätte, Sven Lange, Siim Pikker, Ilmo Sildos: Structural and luminescence characteristics of SnO₂:Eu and SnO₂:Eu,Sb nanophosphors upon annealing at high temperatures, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 130, Issues 1–2, 2011, Pages 293-298
27. K. Naveen Kumar, Rajesh Dagupati, Jiseok Lim, Jungwook Choi: Bright red luminescence from Eu³⁺-activated noncytotoxic SnO₂ quantum dots for latent fingerprint detection / *Ceramics International*, Volume 48, Issue 12, 2022, Pages 17738-17748
28. Haoyuan Xu, Jianzhong Li, Peidong Li, Junjie Shi, Xuanwen Gao: Effect of rare earth doping on electronic and gas-sensing properties of SnO₂ nanostructures, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 909, 2022
29. Jiachi Zhang, Liurong Shi, Jiayao Sun, Bitao Liu: The synthesis and afterglow luminescence properties of a novel red afterglow phosphor: SnO₂:Sm³⁺,Zr⁴⁺ / *Materials Chemistry and Physics*, Volume 136, Issues 2–3, 2012, Pages 320-324
30. I.E.Kolesnikov, D.S.Kolokolov, M.A.Kurochkin, M.A.Voznesenskiy, M.G.Osmolowsky, E.Lähderanta, O.M.Osmolovskaya: Morphology and doping concentration effect on the luminescence properties of SnO₂:Eu³⁺ nanoparticles / *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 822, 5 May 2020
31. Anastasiia Podurets, Daniil Kolokolov, Maïssa K.S. Barr, Eugenii Ubyivovk, Mikhail Osmolowsky, Natalia Bobrysheva, Julien Bachmann, Olga Osmolovskaya: Enhanced visible-light photocatalytic activity of core–shell oxide nanoparticles synthesized by wet chemical precipitation and atomic layer deposition, *Applied Surface Science*, Volume 533, 2020
32. Mohd.Shkir, Mohd Taukeer, Khan V.Ganesha, I.S.Yahia, Bakhtiar Haq: Influence of Dy doping on key linear, nonlinear and optical limiting characteristics of SnO₂ films for optoelectronic and laser applications
33. Anastasia V. Sadetskaya, Natalia P. Bobrysheva, Mikhail G. Osmolowsky, Olga M. Osmolovskaya, Mikhail A. Voznesenskiy: Correlative experimental and theoretical

- characterization of transition metal doped hydroxyapatite nanoparticles fabricated by hydrothermal method, *Materials Characterization*, Volume 173, 2021
34. C.C. Chen, W.H. Ma, J.C. Zhao: Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation
 35. Zhengtao Deng, Bo Peng, Dong Chen, Fangqiong Tang, and Anthony J. Muscat: A New Route to Self-Assembled Tin Dioxide Nanospheres: Fabrication and Characterization / *Langmuir* 2008 24 (19), 11089-11095
 36. Peddavarapu Sivakumar, Harish Sharm, Akkera T. Ranjeth, Kumar Reddy: Effect of Ti doping on structural, optical and electrical properties of SnO₂ transparent conducting thin films deposited by sol-gel spin coating
 37. Abello, L. et al. Structural characterization of nanocrystalline SnO₂ by X-ray and Raman spectroscopy. *J. Solid State Chem.* 135, 78–85 (1998).
 38. Gurpreet Singh, Rengasamy Thangaraj, Ravi Chand Singh: Effect of crystallite size, Raman surface modes and surface basicity on the gas sensing behavior of terbium-doped SnO₂ nanoparticles, *Ceramics International*, Volume 42, Issue 3, 2016, Pages 4323-4332
 39. Arik Kar, Simanta Kundu, and Amitava Patra: Surface Defect-Related Luminescence Properties of SnO₂ Nanorods and Nanoparticles / *The Journal of Physical Chemistry C* 2011 115 (1), 118-124
 40. Chao yang, Sun Jingkai, Yang Min Xu: Recent intensification strategies of SnO₂-based photocatalysts: A review
 41. M. Lei, W. Wu, L. Sun, Q. Tian, C. Jiang, X. Xiao / Controlled preparation of hollow SnO₂@M (M = Au, Ag) heterostructures through template-assist method for enhanced photocatalysis
 42. Enhanced visible-light-driven photoelectrochemical and photocatalytic performance of Au-SnO₂ quantum dot-anchored nanosheets
 43. G. Zhang, J. Ren, B. Liu, M. Tian, H. Zhou, J. Zhao / In situ hydrothermal preparation and photocatalytic desulfurization performance of metallophthalocyanine sensitized SnO₂
 44. B. Babu, A.N. Kadam, R.V.S.S.N. Ravikumar, C. Byon / Enhanced visible light photocatalytic activity of Cu-doped SnO₂ quantum dots by solution combustion synthesis
 45. Suqing Wu, Haiyang Hu, Yan Lin, Junliang Zhang, Yun Hang Hu, Visible light photocatalytic degradation of tetracycline over TiO₂, *Chemical Engineering Journal*

46. Z. Nasir, M. Shakir, R. Wahab, M. Shoeb, P. Alam, R.N. Khan, M. Mobin / Co-precipitation synthesis and characterization of Co doped SnO₂ NPs, HSA interaction via various spectroscopic techniques and their antimicrobial and photocatalytic activities
47. Carlos A. Díaz-Quiroz, J. Francisco Hernández-Chávez, Gabriela Ulloa-Mercado, Pablo Gortáres-Moroyoqui, Rosario Martínez-Macías, Edna Meza-Escalante, Denisse Serrano-Palacios, Simultaneous quantification of antibiotics in wastewater from pig farms by capillary electrophoresis, *Journal of Chromatography*
48. B.M.M. Faustino, P.J.S. Foot, R.A. Kresinski: Lanthanide luminescence sensitization via SnO₂ nanoparticle host energy transfer / *J. Lumin.*, 206 (2019), pp. 205-210
49. Suqing Wu, Haiyang Hu, Yan Lin, Junliang Zhang, Yun Hang Hu, Visible light photocatalytic degradation of tetracycline over TiO₂, *Chemical Engineering Journal*
50. Arik Kar, Simanta Kundu, and Amitava Patra: Surface Defect-Related Luminescence Properties of SnO₂ Nanorods and Nanoparticles / *The Journal of Physical Chemistry C* 2011 115 (1), 118-124
51. Xin Zhang, Feng Guo, Li Zhuang: Enhanced Photoluminescence of Tb³⁺ Ions Ce³⁺ Ions and SnO₂ Nanocrystals Ce-doped Silica Thin Films / *Optical and Quantum Electronics*, 2022