

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ZnO

Филатова И.И.¹, Савастенко Н.А.², Люшкевич В.А.¹, Чубрик Н.И.¹, Гончарик С.В.¹

¹Институт физики НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь,
filatova@presidium.bas-net.by

²Белорусский государственный университет, МГЭИ им. А.Д. Сахарова БГУ, г. Минск,
Республика Беларусь, nataliesavastenko@iseu.by

Использование полупроводниковых материалов на основе оксида цинка (ZnO) для фотокаталитической деструкции (фотодеградации) органических соединений в водной среде рассматривается как один из наиболее перспективных технологических подходов к решению задачи очистки сточных вод [1]. В последние годы для повышения активности гетерогенных катализаторов разрабатываются методы плазменной модификации их поверхности [2].

В работе исследована фотокаталитическая активность порошков ZnO, модифицированных в плазме диэлектрического барьерного разряда (ДБР) в воздухе при атмосферном давлении, определены электрофизические характеристики разряда в процессе обработки. В качестве катализатора использовали порошок оксида цинка (ZnO, Ч, «ЭКОС-1», Россия).

Диэлектрический барьерный разряд (ДБР) возбуждался между высоковольтным электродом с диэлектрическим покрытием, на который подавалось импульсное напряжение 35 кВ, и заземлённой металлической поверхностью. Для подачи импульсного напряжения на электрод использовали источник питания ИПЭ-500/015, генератор импульсов Г5-54 (с регулировкой частоты импульсов в диапазоне 0,2 – 2 кГц), транзисторный ключ и трансформатор ТВС-110Л. Обработку катализаторов проводили при частотах задающего генератора источника питания 0,5 и 1 кГц. Межэлектродный промежуток составлял 4 мм. С целью оптимизации режимов обработки использовали две различные конфигурации высоковольтного изолированного электрода: цилиндрический стержень длиной 15 см, диаметром 2 см (ДБР-2), и плоский сетчатый электрод диаметром 10 см (ДБР-3). Обрабатываемый образец размещали на нижнем заземлённом электроде.

Схема измерений основных электрических параметров (напряжение U и ток I разряда, перемещенный заряд Q) представлена на рисунке 1. Энергию разряда E_{el} , введенную в газоразрядную плазму в течение полного цикла разряда, рассчитывали как площадь фигуры, построенной в координатах «перемещенный заряд – напряжение» на электродах ячейки (вольт-кулоновская характеристика – (Q-U)-диаграмма), согласно методике [3].

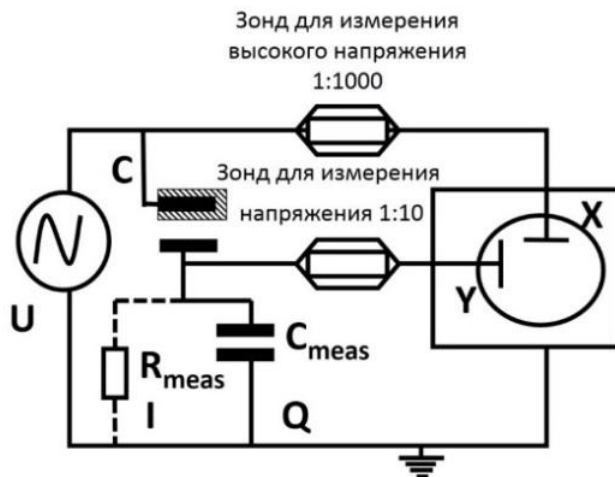


Рисунок 1 – Блок-схема установки для измерения электрических характеристик диэлектрического барьерного разряда

Суммарную энергию E_{eff} , введенную в разряд за время обработки катализатора, рассчитывали по формуле:

$$E_{eff} = E_{el} \cdot t \cdot f, \quad (1)$$

где E_{el} – энергия, введенная в газоразрядную плазму (мДж), t – время плазменной обработки (с), f – частота разряда.

Фотокаталитические свойства образцов до и после плазменной обработки тестировали с использованием модельной реакции фотокаталитического разложения красителя метилового оранжевого ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) (MO) в водных растворах в присутствии суспензий катализаторов под действием ультрафиолетового света [4]. В качестве источника УФ излучения использовали ртутно-кварцевую лампу ДРТ-240 (мощность 240 Вт).

Относительную концентрацию красителя C_r определяли по данным измерений оптической плотности в максимуме поглощения красителя на длине волны $\lambda = 461$ нм:

$$C_r = \frac{C(t)}{C_0} \cdot 100\% = \frac{A_t^{465}}{A_0^{465}} \cdot 100\% \quad (2)$$

где C_0 – начальная концентрация красителя, $C(t)$ – концентрация красителя в процессе УФ-облучения в момент времени t , A_0^{465} и A_t^{465} – оптическая плотность раствора красителя на длине волны 465 нм до начала облучения и в момент времени t после начала облучения образца соответственно. Для сравнения фотокаталитической активности образцов, модифицированных при различных режимах плазменной обработки (приведены в таблице 1), предполагали, что реакция фотодегradации может быть описана уравнением первого порядка. Значение константы реакции определяли из графика зависимости $\ln \frac{C(t)}{C_0}$ от времени t .

Таблица 1 – Режимы обработки фотокатализаторов на основе ZnO в плазме ДБР и их обозначения

Образец	Пламенная обработка исходного порошка ZnO	Время обработки, мин	Частота разряда
ZnO	контроль		
ZnO_DBD -2_25_1	ДБР-2	25	1 кГц
ZnO_DBD -2_25_500	ДБР-2	25	500 Гц
ZnO_DBD_3_25_1	ДБР-3	25	1 кГц
ZnO_DBD_3_15_1	ДБР-3	15	1 кГц
ZnO_DBD_3_10_1	ДБР-3	10	1 кГц
ZnO_DBD_3_05_1	ДБР-3	5	1 кГц
ZnO_DBD_3_05_500	ДБР-3	5	500 Гц
ZnO_DBD_3_10_500	ДБР-3	10	500 Гц

Характерные вольт-кулоновские характеристики барьерного разряда в конфигурации ДБР-2 и ДБР-3 представлены на рисунке 2. Установлено, что значения вкладываемой в течение полного цикла разряда энергии E_{el} для установок ДБР-2 и ДБР-3 составляют порядка 6,5 и 10,6 мДж соответственно. На рисунке 3 представлены константы скорости реакции и зависимость фотокаталитической активности образцов (выражена в терминах скорости реакции) от суммарной энергии E_{eff} , полученной катализатором за время обработки. Установлено, что активность катализатора ZnO существенно зависит от суммарной энергии, вложенной в разряд в течение обработки.

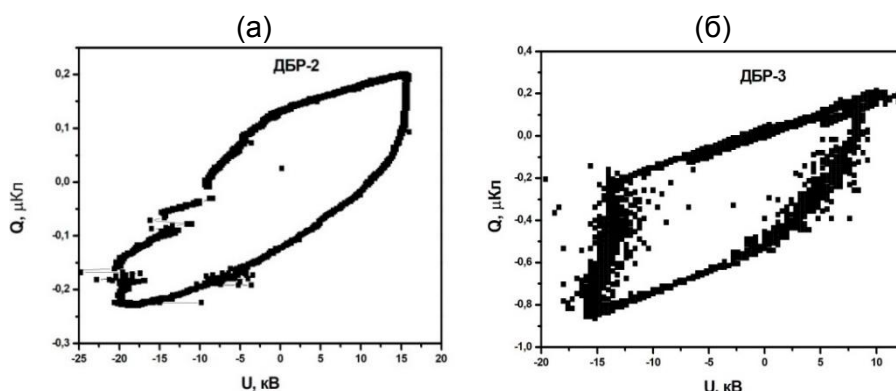


Рисунок 2 – Характерные вольт-кулоновские характеристики барьерного разряда для конфигураций ДБР-2 (а) и ДБР-3 (б)

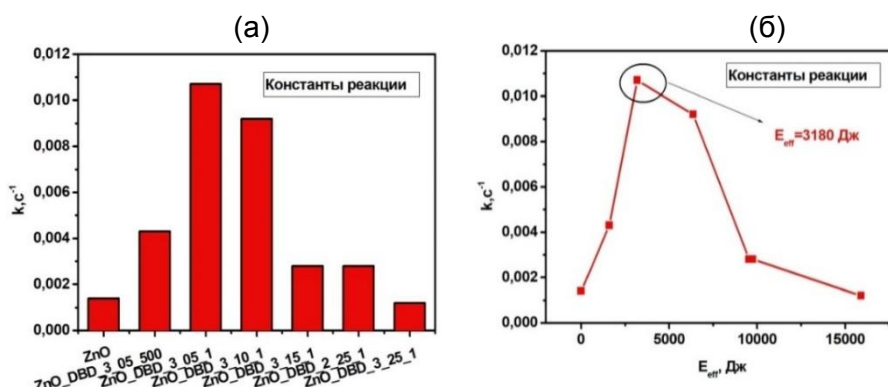


Рисунок 3 – константы скоростей реакции (а) для различных катализаторов и зависимость фотокаталитической активности (б), выраженной в терминах скорости реакции, от суммарной энергии E_{eff}

При длительности обработки 25 мин с использованием ДБР-2 ($E_{el} = 6,5$ мДж, $f = 1$ кГц) и длительности обработки 15 мин с применением ДБР-3 ($E_{el} = 10,6$ мДж, $f = 1$ кГц) активность модифицированного катализатора одинакова (рисунок 3). Наиболее активны катализаторы, обработанные в плазме ДБР-3 ($E_{el} = 10,6$ мДж, $f = 1$ кГц) в течение 10 и 5 мин. Оптимальной является обработка в плазме при значении эффективной энергии $E_{eff} \sim 3,2$ кДж. Таким образом, за счет оптимизации конфигурации электродной системы плазменного реактора, позволяющей увеличить вкладываемую в разряд эффективную энергию, время обработки катализатора ZnO может быть сокращено вдвое при сохранении качества очистки водных суспензий от органического красителя в присутствии такого катализатора.

Список использованных источников

- [1] Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review / K.M. Lee [et al.] // Water Research. – 2016. – Vol. 88, № 1. – P. 428–448.
- [2] Nam S.-H. Enhancement of photocatalytic activity of synthesized ZnO nanoparticles with oxygen plasma treatment / S.-H. Nam, J.-H. Boo // Catal. Today. – 2016. – V. 265. – P. 84-89.
- [3] The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment / H.-E. Wagner [et al.] // Vacuum – 2003. – Vol. 71. – P. 417–436.
- [4] Оптические и структурные свойства фотокатализаторов на основе ZnO / Н.А. Савастенко [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі (серыя фізіка-матэматычных навук). – 2016. – № 2. – С. 57–67.