

УДК 547.535.36

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАММА-АКТИВИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ZnO

Н.П. Дикий<sup>1</sup>, А.Н. Довбня<sup>1</sup>, Е.П. Медведева<sup>1</sup>, И.Д. Федорец<sup>2</sup>, Н.П. Хлапова<sup>2</sup>,  
Ю.В. Ляшко<sup>1</sup>, Д.В. Медведев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики высоких энергий и ядерной физики ННЦ ХФТИ  
ул. Академическая, 1, 61108, г. Харьков, Украина

<sup>2</sup>Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина  
пл. Свободы, 4, 61022, г. Харьков, Украина

e-mail: [fedorets@univer.kharkov.ua](mailto:fedorets@univer.kharkov.ua)

Received June 10, 2013

На примере модельной реакции исследована конверсия метанола на  $\gamma$ -активированных наночастицах ZnO при комнатной температуре. Активация наночастиц ZnO тормозным  $\gamma$ -излучением осуществлялась на сильноточном электронном ускорителе ННЦ ХФТИ при энергии электронов 22 МэВ и токе 500 мкА. Методами  $\gamma$ -спектрометрии, рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии изучены элементный состав, кристалличность и характер межмолекулярного взаимодействия в образцах ZnO. Проанализированы особенности структурных превращений в  $\gamma$ -активированном ZnO и показано, что в его структуре не произошло существенных изменений: наночастицы ZnO сохраняют монофазность и кристалличность исходного состояния. Эффекты фотолюминесценции ZnO объяснены на диаграмме энергетических зон оксида. Высказано предположение, что наблюдаемое увеличение интенсивности свечения в случае  $\gamma$ -активированного ZnO достигается в результате взаимного усиления действия высокоактивных кислородных поверхностных центров и Оже электронов от <sup>65</sup>Zn. Резкое повышение каталитической активности ZnO после  $\gamma$ -активации приписано синергизму факторов ионизирующего излучения – больших ионизационных потерь Оже-электронов у поверхности наночастиц ZnO от <sup>65</sup>Zn - и воздействию высокорекреационных образований гетерогенного катализа.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** наночастицы ZnO, ускоритель электронов,  $\gamma$ -активация, рентгеновская дифрактометрия, ИК-спектроскопия, конверсия метанола, каталитическая активность ZnO

## PHOTOLUMINESCENCE AND CATALYTIC PERFORMANCE OF GAMMA ACTIVATED ZnO NANOPARTICLES

N.P. Dikiy<sup>1</sup>, A.N. Dovbnya<sup>1</sup>, E.P. Medvedeva<sup>1</sup>, I.D. Fedorets<sup>2</sup>, N.P. Khlapova<sup>2</sup>,  
Yu.V. Lyashko<sup>1</sup>, D.V. Medvedev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Scientific Center "Kharkiv Institute of Physics and Technology"  
Akademicheskaya st. 1, Kharkiv, Ukraine, 61108

<sup>2</sup>N.V. Karazin Kharkiv National University  
Svobody sq. 4, Kharkiv, Ukraine, 61022

A methanol conversion on  $\gamma$ -activated nanoparticles of ZnO is investigated at room temperature through the example of a model reaction. Activation of nanoparticles of ZnO is carried out by slowing-down  $\gamma$  - radiation on the high-current electronic accelerator in NSC KIPT at energy of electrons 22 MeV and a current 500  $\mu$ A. An element composition, crystallinity and character of an intermolecular interaction in samples of activated and initial nanoparticles of ZnO are studied by the methods of  $\gamma$ -spectroscopy, X-ray diffraction and IR-spectroscopy. The transformations were analysed and it was shown that there were no essential changes in the structure of ZnO: activated nanoparticles of ZnO maintained the monophase state and crystallinity of the initial state. The energy band diagram of nanoparticles of ZnO explains the photoluminescence results. Measurements of photoluminescence allow to suppose that the observed increase in intensity of luminescence in a case of  $\gamma$ -activated nanoparticles of ZnO is attained by a mutual amplification of the highly active oxygen superficial centers action and Auger electrons from <sup>65</sup>Zn. A considerable increase in catalytic activity of ZnO after its  $\gamma$ -activation is ascribed to the *synergy* of factors of ionizing radiation - noticeable ionization losses of Auger electrons near the surface of ZnO nanoparticles from <sup>65</sup>Zn - and influence of high-reactionary formations of a heterogeneous catalysis.

**KEY WORDS:** nanoparticles ZnO, electron accelerator, gamma-activation, X-ray diffractometry, IR-spectroscopy, methanol conversion, catalytic activity of ZnO

## ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ТА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГАММА-АКТИВОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК ZnO

М.П. Дикий<sup>1</sup>, А.Н. Довбня<sup>1</sup>, О.П. Медведева<sup>1</sup>, І.Д. Федорець<sup>2</sup>, Н.П. Хлапова<sup>2</sup>,  
Ю.В. Ляшко<sup>1</sup>, Д.В. Медведев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»  
Україна, 61108, Харків, вул. Академічна, 1

<sup>2</sup>Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
Україна, 61022, Харків, пл. Свободи, 4

На прикладі модельної реакції досліджена конверсія метанолу на активованих наночастицках ZnO при кімнатній температурі. Наночастички ZnO активовано гальмівним  $\gamma$ -виромінюванням на сильноточному електронному прискорювачі ННЦ ХФТИ при енергії електронів 22 МеВ і струмі 500 мкА. Методами гама-спектрометрії, рентгенівської дифрактометрії і ІЧ-спектроскопії досліджено елементний склад, кристалічність і характер міжмолекулярної взаємодії в

зразках активованих і початкових наночастинок ZnO. Показано, що в структурі  $\gamma$ -активованого ZnO не сталося істотних змін: активовані наночастинок ZnO зберігають монофазність і кристалічність вихідного стану. Ефекти фотолюмінесценції ZnO пояснюються на діаграмі енергетичних зон оксиду. Висловлено припущення, що збільшення інтенсивності світіння, яке спостерігається у випадку  $\gamma$ -активованих наночастинок ZnO, досягається в результаті взаємного посилення дії високоактивних кисневих поверхневих центрів і Оже електронів від  $^{65}\text{Zn}$ . Різке підвищення каталітичної активності ZnO після  $\gamma$ -активації віднесено до синергізму чинників іонізуючого випромінювання – великих іонізаційних втрат Оже-електронів біля поверхні наночастинок ZnO від  $^{65}\text{Zn}$  і впливу високореакційних утворень гетерогенного каталізу.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** наночастинок ZnO, прискорювач електронів,  $\gamma$ -активація, рентгенівська дифрактометрія, ІЧ-спектроскопія, конверсія метанолу, каталітична активність ZnO

ZnO – полупроводниковое соединение группы  $A^2B^6$  с запрещенной зоной 3,37 эВ и энергией связи экситонов 60 мэВ широко используется в самых разнообразных областях современной акусто- и оптоэлектроники [1, 2]. Наличие полупроводниковых свойств, при большой ширине запрещенной зоны в УФ-области, делает этот оксид эффективным УФ-поглотителем и обеспечивает его применение в качестве фотоэлементов, люминофоров, фотокатализаторов, газовых сенсоров, элементов памяти, лазеров и т. д. [3]. Рекордная для твердотельных полупроводников энергия связи экситонов - их высокая устойчивость при  $T = 300 \text{ K}$  - позволяет использовать ZnO в излучающих устройствах и чувствительных фотоприемниках УФ диапазона, в том числе и в лазерах, функционирующих при комнатной температуре [4]. Будучи оптически прозрачным, при введении добавок (легированием) ZnO может стать чрезвычайно электропроводным и может служить идеальным материалом для получения прозрачных проводящих пленок, прозрачных электродов для солнечных элементов и других компонентов современной оптоэлектроники [5].

С другой стороны, ZnO - это амфотерный оксид, обладающий значительной адсорбирующей и антибактериальной активностью, широко используется в медицинской практике [6,7]. Во многих лекарственных препаратах ZnO является или основной составляющей или одним из ведущих компонентов. К тому же, как амфотерное соединение, ZnO обладает отличной биосовместимостью, что, в сочетании с высокой электронной подвижностью в этом оксиде [8], обеспечивает его успешное использование в качестве высокочувствительных биосенсоров [2]. Эти же химические свойства – хорошая растворимость и в щелочной, и в кислотной среде – делают возможным получение ZnO и различных цинковых соединений в больших масштабах простыми, основанными на растворах, методами [9-13]. Наряду с этим, в силу нестехиометричности состава (отклонение в сторону избытка цинка), в структуре ZnO, путем варьирования условий его синтеза или термо-, фото- и радиационной обработкой, возможно достижение высоких концентраций активных дефектов (кислородных вакансий ( $V_O$ ), междоузельных атомов цинка ( $Zn_i$ ), вакансий цинка ( $V_{Zn}$ ) и др.), обеспечивающих прогнозируемое изменение его свойств [13].

Наконец, ZnO является одним из материалов, привлекающих в последнее время огромный интерес в широком диапазоне технологических отраслей, ассоциируемых с нанотехнологией [14]. Альтерации структурных, морфологических, химических и физических характеристик ZnO при переходе его в наноразмерное состояние (нано-ZnO) сделали этот оксид чрезвычайно востребованным для новых приложений и в оптоэлектронике, и в экологии, и в биологии, и в медицине [2,7]. К примеру, нано-ZnO рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных фотолюминофоров и фотокатализаторов [15-17]. Причем, как следует из результатов проводимых исследований, уменьшение размеров частиц ZnO обеспечивает существенное улучшение его эмиссионных характеристик и повышение фотокаталитической активности. Этим, очевидно, можно объяснить, что большая часть последних исследований сосредоточена на рассмотрении взаимосвязи размеров наночастиц ZnO с его фотолюминесцентными, фотокаталитическими и др. характеристиками [18,19]. Аналогично перспективным представляется использование нано-ZnO (наряду с оксидами других переходных металлов) и в области гетерогенного катализа [20-22]. По крайней мере, наиболее значительные достижения в этой области за последние пять лет связаны как раз с применением катализаторов на основе таких наноструктурированных оксидов, как ZnO,  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ . Считается, что радикальной интенсификации каталитического процесса в данном случае способствует высокая площадь контакта ультрадисперсных частиц оксида с реакционной средой и, резко возросшая, вследствие этого, генерация высокорективных образований [20].

Вообще, на данный момент нано-ZnO входит в круг наиболее изучаемых наноматериалов. Закономерно, что при этом не мало работ посвящено анализу причин проявления в наноразмерных системах ZnO новых электронных, абсорбционных и эмиссионных свойств. К примеру, подробный анализ размерных эффектов (конфайнмента) в полупроводниковых системах и их влияние на функциональные характеристики материала представлен в [23-24]. Особое внимание, наряду с этим, уделяется получению и изучению свойств, чрезвычайно разнообразных по морфологии нано-ZnO. С успехом синтезируются монодисперсные частицы ZnO с четкими морфологическими характеристиками (сферические, эллипсоидальные, игольчатые, призматические, стержневидные и др.) и всесторонне исследуются свойства получаемых наночастиц. Эти уникальные наночастицы ZnO - нанополосы, нанокольца, наноспираль, нанопружины, наногребни, нанопроволоки, нанотрубки и др. - однозначно демонстрируют, что ZnO свойственно самое богатое среди всех материалов семейство наноструктур и, следовательно, самое большое разнообразие свойств [2].

В дополнение к этому, в последнее время все чаще стали появляться сообщения о разработке различных способов модификации структуры и свойств уже существующих наноматериалов на основе ZnO. Так, в [25] сообщается о возможности отжигом при различной температуре управлять плотностью дефектов в наноструктуре ZnO и, таким образом, целенаправленно изменять его электрические и оптические свойства. В [26] описано, как методом ионного легирования ZnO может быть преобразован до «разбавленных» магнитных полупроводников - перспективного материала для спинтроники. О влиянии электронного облучения на размер синтезируемых частиц ZnO и на их поглощающие свойства сообщается в [26]. Однако среди огромного числа опубликованных работ, как нам известно, отсутствуют сведения об использовании для модификации нано-ZnO ускорительной техники и высокочувствительных методов ядерно-физического анализа. Особый интерес, на наш взгляд, представляет повышение функциональных характеристик наноразмерного ZnO - фотолюминесцентных и каталитических - путем его гамма активации тормозным излучением электронного ускорителя. Предполагается, что существенное усиление эмиссии и повышение каталитической активности наночастиц ZnO в этом случае может быть достигнуто в результате синергетического эффекта воздействия реакционных кислородных соединений на поверхности частиц оксида и Оже электронов от  $^{65}\text{Zn}$ .

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния  $\gamma$ -активации наночастиц ZnO на их фотолюминесцентные и каталитические свойства.

Для активации образцов оксида цинка использовалось тормозное  $\gamma$ -излучение линейного ускорителя электронов НИЦ ХФТИ. Экспериментальные данные о фазовом составе и кристаллической структуре ZnO получены с использованием методов рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии. Спектры фотолюминесценции наночастиц ZnO получены при фотовозбуждении на длине волны 300 нм. Каталитическая активность наночастиц оксида цинка определялась по реакции дегградации метанола. Показано, что наночастицы ZnO после воздействия тормозного  $\gamma$ -излучения сохраняют высокий уровень кристалличности и монофазность исходного состояния. Гамма – активированные наночастицы ZnO обнаруживают увеличение интенсивности свечения и высокую эффективность в конверсии метанола при комнатной температуре.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

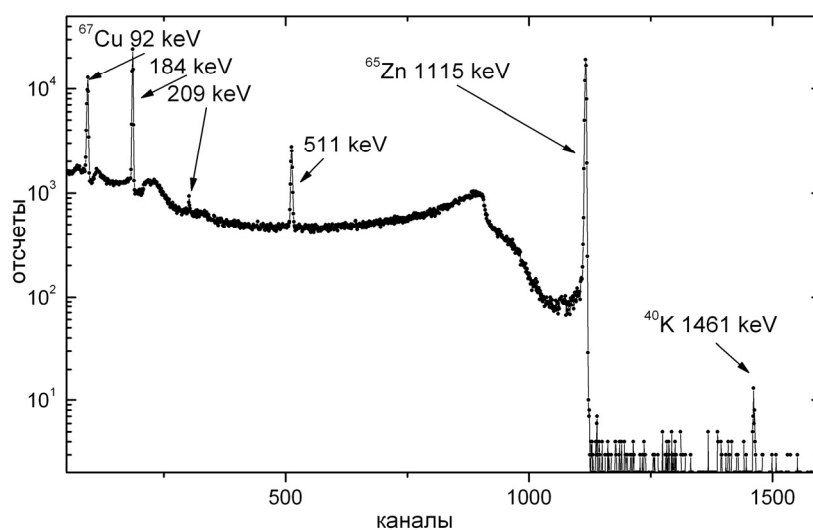
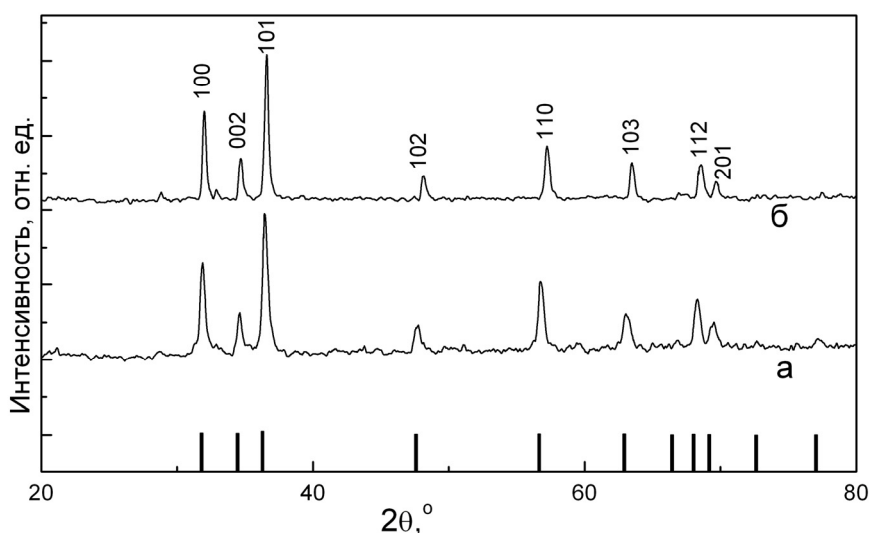
В качестве исходных материалов использовали нанопорошок ZnO фирмы Sigma-Aldrich (Product of USA). Для активации образцов ZnO использовалось тормозное  $\gamma$ -излучение линейного ускорителя электронов НИЦ ХФТИ с энергией электронов 22 МэВ и током 500 мкА. Спектр  $\gamma$ -излучения регистрировался Ge(Li)-детектором с энергетическим разрешением 3,25 кэВ по линии 1333 кэВ. Активация образцов проводилась на воздухе, температура образцов в процессе активации не превышала 35°C. Максимальная поглощенная доза при  $\gamma$ -облучении ( $E_\gamma \sim 1,5-2$  МэВ) ZnO составила  $\sim 20$  МГр. Для контроля фазового состава образцов до и после  $\gamma$ -активации использовался метод рентгеноструктурного анализа (РСА). Съемка рентгенограмм проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе 10 мА на медном излучении  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=1,5406\text{Å}$ ), при скорости сканирования 1°/мин, в диапазоне углов от 5 до 80°. Размер кристаллитов ( $L$ ) в нано-ZnO рассчитывался по уширению линий с использованием программного обеспечения (Fityk). Регистрация ИК-спектров проводилась на спектрофотометре Specord-75 IR в диапазоне частот 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  на образцах в виде таблеток, приготовленных методом прессования с KBr. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) наночастиц ZnO регистрировали на спектрофлуорофотометре Hitachi F – 4010 в диапазоне длин волн 350 - 700 нм с использованием ксеноновой лампы с  $\lambda = 300$  нм. Каталитическая активность нано-ZnO до и после  $\gamma$ -активации оценивалась по модельной реакции конверсии метанола. Выход продуктов реакции анализировали методом УФ-видимой-спектроскопии по их оптической плотности. Измерение оптической плотности продуктов реакции осуществлялось на спектрофотометре СФ-46 в видимой и УФ-областях спектра ( $\lambda=200-600$  нм).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен  $\gamma$ -спектр образца нанопорошка оксида цинка. Как видно из рис. 1, в  $\gamma$ -спектре оксида цинка, наряду с характерными для Zn  $\gamma$ -линиями из реакции  $^{66}\text{Zn}(\gamma,n)^{65}\text{Zn}$  (наиболее интенсивная линия 1115,5 кэВ), дополнительно наблюдаются и линии изотопа меди  $^{68}\text{Zn}(\gamma,p)^{67}\text{Cu}$  (линии с энергией 93; 184,5; 300 кэВ, соответственно).

На рис.2 (кривые *a* и *б*) представлены дифрактограммы порошков оксида цинка в исходном и  $\gamma$ -активированном состоянии. Вид этих дифрактограмм - характер расположения интерференционных максимумов, их ширина и интенсивность - указывают на высокую кристалличность и высокую чистоту (без каких-либо примесей) исследуемых образцов. Все дифракционные максимумы - группа из трех интенсивных пиков в начале спектра при брэгговских углах  $2\theta = 31,7^\circ$ ;  $34,4^\circ$  и  $36,2^\circ$ , небольшой пик при  $2\theta = 47,6^\circ$  и три пика средней интенсивности, отстоящих друг от друга на небольшом расстоянии при  $2\theta = 56,6^\circ$ ;  $62,9^\circ$  и  $68,2^\circ$  указывают на хорошее согласие структуры нанопорошков ZnO с гексагональной структурой вюрцита (JCPDS, 36-1451).

Как видно из рис.2, после  $\gamma$ -активации ZnO заметно понижается интенсивность пиков трех пиков в начале спектра при  $2\theta = 31,7^\circ$ ;  $34,4^\circ$  и  $36,2^\circ$ , а также пика при  $2\theta = 47,6^\circ$ . При этом наиболее значительное уменьшение интенсивности - почти в 1,3 раза - наблюдается в дифракционном максимуме при  $2\theta = 34,4^\circ$ .

Рис.1.  $\gamma$ -спектр образца наночастиц ZnO через 9 дней после активации на ЛУЭРис.2. Дифрактограммы наночастиц ZnO в исходном и  $\gamma$ -активированном состоянии  
а, б - наночастицы ZnO до и после  $\gamma$ -активации

Замеченное уменьшение интенсивности интерференционных линий может быть следствием частичного искажения кристаллической решетки ZnO, в частности, в результате смещения атомов из идеальных положений [16]. Кроме этого, по дифракционным линиям видно небольшое сужение пиков. Это наблюдение указывает на то, что  $\gamma$ -активация приводит к увеличению среднего размера кристаллитов ZnO. Средние размеры кристаллитов  $L$  ZnO вычислялись по уширению линий по формуле Дебая – Шеррера:

$$L = 0,9\lambda / \beta \cos \theta ,$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения (0,1540 нм),  $\beta$  – физическое уширение дифракционного максимума (в единицах радиан),  $\theta$  - положение дифракционного пика. По результатам расчета средний размер кристаллитов в nano-ZnO до  $\gamma$ -активации составил  $\sim 57$  нм, а после  $\gamma$ -активации  $\sim 65$  нм. Таким образом, можно утверждать, что гамма-активация порошков ZnO, хотя и вносит некоторую дефектность в кристаллографическое распределение атомов в кристаллической решетке ZnO, однако не приводит ни к изменению фазового состава, ни к разрушению кристаллической структуры материала.

Этот факт подтверждают и результаты ИК-спектроскопии исходного и  $\gamma$ -активированного nano-ZnO, приведенных на рис. 3 (кривые а и б). Можно видеть принципиальное сходство спектральной картины наночастиц ZnO до и после их  $\gamma$ -активации. В обоих спектрах наблюдается широкая полоса поглощения в области  $600 - 400 \text{ см}^{-1}$ , ассоциируемая с решеточными колебаниями Zn–O - связей в тетраэдрических и гексагональных позициях ZnO. Наряду с этим, в спектрах присутствуют полосы поглощения, свидетельствующие о наличии в исходных реактивах (при синтезе оксида) органических веществ. Это полоса при  $1050 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная валентным колебанием C–O–C связей, а также полосы с максимумом при  $1334$  и  $1414 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям C–H-групп и полоса с максимумом при  $2300 \text{ см}^{-1}$ ,

ассоциируемая с колебаниями C-N - групп. Широкий максимум при  $3450\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие гидроксильной (O-H) группы.

Несмотря на очевидное сходство ИК-спектров исходного и  $\gamma$ -активированного ZnO, эффекты радиационно-индуцированных превращений все-таки отражаются на конфигурации ИК-спектра ZnO после  $\gamma$ -активации оксида. По сравнению с исходным образцом, характеристическая полоса с максимумом при  $434\text{ см}^{-1}$  в  $\gamma$ -активированном ZnO на  $6\text{ см}^{-1}$  смещается в сторону более высоких частот и наблюдается при  $440\text{ см}^{-1}$ .

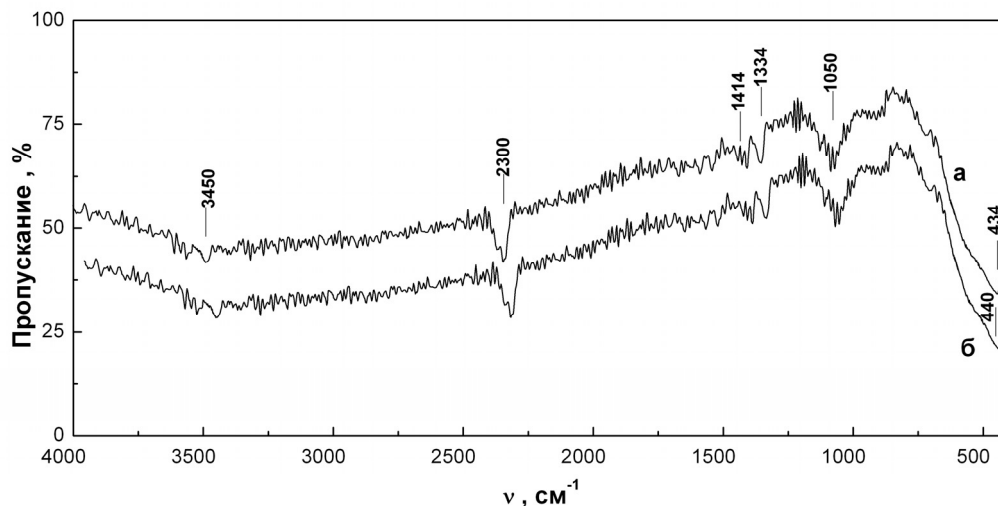


Рис. 3. ИК-спектры ZnO до и после  $\gamma$ -активации  
а - исходный ZnO, б -  $\gamma$ -активированный ZnO

При этом интенсивность максимума понижается примерно на 10%. Это может свидетельствовать о небольшом нарушении ближнего порядка в кристаллической решетке ZnO и об изменении силовых взаимодействий между его структурными элементами. Вообще, по результатам проведенного сравнения можно сделать вывод, что все изменения в ИК-спектрах  $\gamma$ -активированного ZnO – небольшое смещение ( $\sim 6\text{ см}^{-1}$ ) характеристической полосы при  $434\text{ см}^{-1}$  и понижение ее интенсивности - вносят незначительный вклад в общий вид ИК-спектра ZnO. Это указывает на то, что в  $\gamma$ -активированном ZnO сохраняются свойственные исходному состоянию и кристалличность и характер колебания связей присутствующих в ZnO групп. Это не удивительно, поскольку хорошо известно, что в условиях облучения оксид цинка (со смешанным характером химических связей) отличается высокой устойчивостью [27].

На рис. 4 (кривые а и б) приведены спектры ФЛ наночастиц ZnO до и после  $\gamma$ -активации в диапазоне 350 - 700 нм для длины волны фотовозбуждения  $\lambda=300\text{ нм}$ . Можно видеть, что нанопорошки ZnO демонстрируют сильный и широкий сигнал ФЛ в диапазоне от 385 до 600 нм с двумя пиками приблизительно при 420 и 460 нм, приписываемых обычно краю полосы свободных и связанных экситонов, соответственно [13].

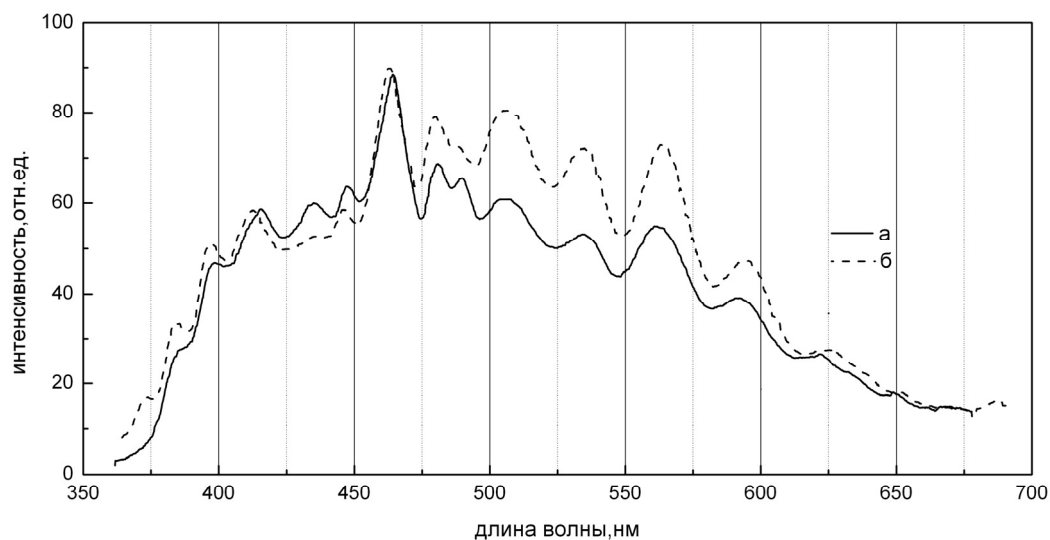


Рис.4. Спектры ФЛ наночастиц ZnO  
а – исходный ZnO, б -  $\gamma$ -активированный ZnO



В спектрах на рис. 4 наблюдается серия эквидистантных эмиссионных полос, включая несколько пиков при 384, 396, 420, 430 и 440 нм в УФ-области и пики при 460, 480 и 489 нм в голубой области спектра. В видимом диапазоне также наблюдаются зеленая полоса с максимумами при 510 и 530 нм и слабая желто - оранжевая полоса в области 550 - 614 нм. Такое большое число в обоих спектрах явно выраженных пиков указывает на высокую плотность активных центров на поверхности наночастиц ZnO. Об этом же факте свидетельствует и интенсивная экситонная эмиссия в спектрах ФЛ этого оксида. На самом деле, поскольку на поверхности наночастиц ZnO существует большое множество кислородных вакансий ( $V_O$ ) и поскольку размер частиц является чрезвычайно малыми, среднее расстояние, на которое Оже электроны от изотопа  $^{65}\text{Zn}$  могут свободно перемещаться, является очень коротким. При таких условиях кислородные вакансии могут без труда захватывать электроны и создавать экситоны [15]. Следовательно, энергетический уровень экситона может возникнуть вблизи дна зоны проводимости и может иметь место полоса экситонной эмиссии, как показано на рис. 5.



Рис. 5. Схематическая диаграмма полосы экситонной фотолюминесценции наночастиц ZnO

Гамма-активация наночастиц ZnO, как видно из рис.4, приводит к существенным изменениям. В спектрах ФЛ почти на 20% увеличивается интенсивность всех малых пиков в видимом диапазоне – в области зеленой и желто - оранжевой полосы (510 - 595 нм), а также наблюдается уширение этих пиков и их сдвиг в сторону больших длин волн. Напротив, позиции и интенсивность УФ - пиков остались практически неизменными. Исходя из природы центров, ответственных за люминесценцию в ZnO [13,15], можно предположить, что причиной наблюдаемых изменений являются образующиеся в процессе  $\gamma$ -активации нано-ZnO различного рода дефекты. К примеру, дефектом ответственным за зеленую эмиссию принято считать вакансию кислорода в виде  $F^+$ -центра. Следовательно, наблюдаемый рост зеленой полосы и ее уширение можно отнести за счет возникновения в  $\gamma$ -активированных наночастицах ZnO большого числа ионизованных кислородных вакансий. Заметим, что кислородные вакансии - очень активный центр, легко объединяющийся для стабилизации с другими группами и именно этот структурный дефект является ответственным за присутствие адсорбированного кислорода на поверхности наночастицы [27]. Далее, часть видимого излучения в области желто - оранжевой полосы тоже берет начало из собственных дефектов кристаллической структуры ZnO [13]. Причиной разгорания этой люминесценции могут быть такие центры, как вакансии цинка ( $V_{Zn}$ ) или локальный избыток кислорода у поверхностных структурных дефектов. Во всяком случае, исследования спектров возбуждения желто-оранжевой люминесценции показывают, что ее возбуждение обычно происходит вблизи поверхности, где высока вероятность различного рода структурных нарушений [13]. Наблюдаемый сдвиг излучения в сторону больших длин волн в  $\gamma$ -активированном нано-ZnO, по-видимому, вызывается остаточным напряжением из-за искажения кристаллической решетки, в результате которого происходит уменьшение ширины запрещенной зоны [28]. Вообще, по результатам проведенного анализа можно утверждать, что увеличение интенсивности свечения в случае  $\gamma$ -активированных наночастиц ZnO достигается путем значительного усиления действия индуцируемых Оже электронами поверхностных центров.

Каталитическая функциональность  $\gamma$ -активированных и неактивированных наночастиц ZnO оценивалась по конверсии метанола при комнатной температуре. Определение состава выделившихся продуктов реакции осуществлялось путем измерения их оптической плотности в спектральной области краевого поглощения, а также в области прозрачности номинально чистого ZnO. Спектры поглощения продуктов конверсионного превращения метанола с использованием в качестве катализатора нано-ZnO показаны на рис. 6 (кривые а и б).

Как видно из рис.6, спектры поглощения, измеренные в диапазоне 200-600 нм, характеризуются наличием интенсивной полосы в коротковолновой области спектра  $\sim 200$ -245 нм, приписываемой поглощению диенов [29]. Кроме этого, в области 300-450 нм наблюдаются несколько широких полос: полоса с максимумом при 323 нм, связанная с поглощением димеризованных алкенированных карбениевых ионов, полоса около 360-370 нм, относящаяся к поглощению монодиеновых карбокатионов, а также полоса, ассоциируемая с поглощением малых ароматических катионов при 430 нм. Такое отнесение полос находится в согласии с [29].

Судя по оптической плотности, концентрация всех идентифицированных продуктов реакции при использовании в качестве катализаторов  $\gamma$ -активированного нано-ZnO, более чем на порядок превышала выход этих же продуктов в случае исходного нано-ZnO.

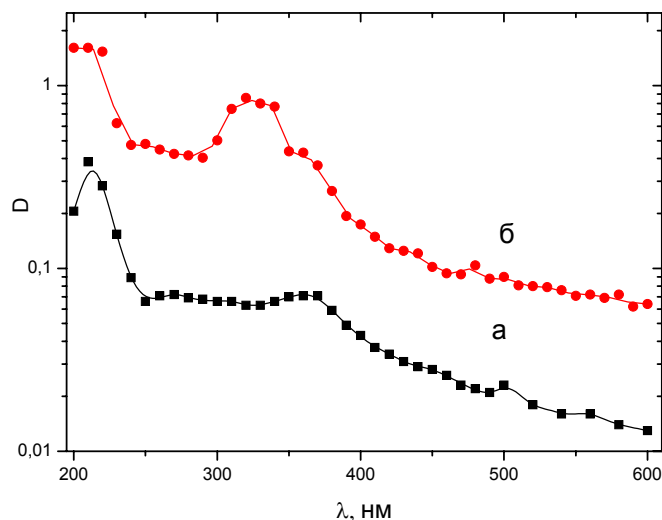


Рис. 6. Спектры поглощения продуктов конверсии метанола с использованием в качестве катализатора наночастиц ZnO  
а - до  $\gamma$ -активации ZnO, б - после  $\gamma$ -активации ZnO

Объяснением общего повышения каталитической активности  $\gamma$ -активированных ZnO является, по всей видимости, резко возросшая, в результате воздействия тормозного  $\gamma$ -излучения и Оже электронов от  $^{65}\text{Zn}$ , активность поверхности наночастиц оксида. Можно ожидать, что разнообразные радиационные дефекты (электроны проводимости, междоузельные атомы и вакансии, катионы, анионы и др.), вызванные тормозным  $\gamma$ -излучением и Оже электронами, испускаемыми в  $\gamma$ -активированном оксиде при распаде радионуклидов  $^{65}\text{Zn}$ , приведут к увеличению концентрации активных центров на поверхности оксида и, как следствие, к повышению его каталитической активности. К примеру, индуцированные тормозным  $\gamma$ -излучением электроны, находящихся в поверхностных анионных вакансиях, могут быть захвачены молекулами атмосферного кислорода (из-за облучения на воздухе) и в результате будет образован  $\text{O}_2^-$  ads, выполняющий, как известно, важную роль в иницировании окисления углеводородных соединений [29]. В дополнение к этому, воздействие Оже электронов от  $^{65}\text{Zn}$  с энергией 0,92 и 7,03 кэВ, обладающих высокой удельной тормозной способностью (10-27 кэВ/мкм) и пробегами, сравнимыми с размерами наночастиц ZnO приведет к образованию на поверхности частиц высоких концентраций разнообразных дефектов ( $\text{V}_\text{O}$ ,  $\text{V}_\text{O}^+$ ,  $\text{V}_\text{O}^{++}$ ,  $\text{V}_\text{Zn}$ ,  $\text{Zn}_\text{i}$ ,  $\text{O}_\text{i}$  и др.) и, следовательно, к еще большему изменению их поверхностной активности. Однако более значимым фактором в данном случае представляется сочетание *in situ nascend* воздействия высвобождающихся при распаде радионуклидов  $^{65}\text{Zn}$  в  $\gamma$ -активированных частицах оксида Оже электронов и продуктов гетерогенного катализа. Именно при таком непосредственном воздействии ионизирующего излучения Оже-электронов, сопутствующих распаду  $^{65}\text{Zn}$  в процессе катализа, на окружающую частицы оксида реакционную среду возможно образование высоких концентраций энергетически активных гидратированных электронов ( $e_{aq}^-$ ), гидроокисных радикалов ( $\text{OH}^\bullet$ ), пероксидов ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и других высокореактивных групп, необходимых для направленного и ускоренного развития конверсионной реакции метанола.

## ВЫВОДЫ

1. Показана возможность использования мощных пучков электронов для активации наночастиц оксида цинка тормозным  $\gamma$ -излучением на сильноточном электронном ускорителе ННЦ ХФТИ с энергией электронов 22 МэВ и током 500 мкА.
2. Методом рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии проведен сравнительный анализ фазового состава, состояния кристаллической структуры и характера решеточных колебаний Zn-O связей в нано-ZnO до и после гамма-активации. Показано, что наночастицы ZnO - исходные и после воздействия тормозного  $\gamma$ -излучения - представляют собой поликристаллический монофазный оксид цинка и содержат дифракционные максимумы характерные для гексагональной структуры вюрцита.
3. На основе анализа спектров фотолуминесценции наночастиц ZnO сделан вывод о том, что наблюдаемое увеличение интенсивности свечения в случае  $\gamma$ -активированных наночастиц ZnO достигается в результате взаимного усиления действия высокоактивных поверхностных центров и Оже электронов от  $^{65}\text{Zn}$ .
4. Показано, что концентрация всех идентифицированных продуктов конверсионного превращения метанола в присутствии  $\gamma$ -активированных наночастиц ZnO более чем на порядок превышает выход этих же продуктов в случае нано-ZnO в исходном состоянии. Объяснением высокой активности  $\gamma$ -активированных наночастиц ZnO в конверсии метанола являются, на наш взгляд, большие ионизационные потери Оже электронов у поверхности наночастиц ZnO от  $^{65}\text{Zn}$ .

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ozgur U. Alivov Ya.I., Liu C. et. al. A comprehensive review of ZnO materials and devices // – 2005. – Vol. 98. – P. 041301-103.
2. Wang Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // J. Phys.: Condens. Matter. - 2004.- Vol.16.- P. R829-R858.
3. Song J., Zhou J. and Wang Z. L. Piezoelectric and Semiconducting Coupled Power Generating Process of a Single ZnO Belt/Wire // Nano Lett. – 2006. – Vol. 6. – P. 1656.
4. Huang M.H. Mao S., Feick H. et. al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers // Science. – 2001. - Vol. 292. – P.1897-1905.
5. Yang T.L. Zhang D.H., Ma J. et. al. Transparent conducting ZnO:Al films deposited on organic substrates deposited by r.f. magnetron sputtering // Thin Solid Films– 1998. - Vol. 326. – P. 60-62.
6. Padmavathy N., Vijayaraghavan R. Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles—an antimicrobial study // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2008. – Vol. 9. – P. 1-7.
7. Hanley C., Thurber A., Hanna C. et. al. The Influences of Cell Type and ZnO Nanoparticle Size on Immune Cell Cytotoxicity and Citokine // Nanoscale Res. Lett. – 2009. – Vol. 4. – P. 1409-1421.
8. Wagner, P and Helbig R. Halleffekt und anisotropie der beweglichkeit der elektronen in ZnO // J. Phys. Chem. Sol. – 1974. – Vol. 35. – P. 327- 334.
9. Hsien C. Spherical Zinc Oxide Nano Particles from Zinc Acetate in the Precipitation Method // J. Chinese Chem. Soc.- 2007.- Vol.54.- P. 31-34.
10. Shokuhfar T., Vaezi M.R., Sadreznhad S.K. Synthesis of zinc oxide nanopowder and nanolayer via chemical processing // Int. J. Nanomanufacturing.- 2008.- Vol. 2 (1/2). - P. 1-13.
11. Saad L., Riad M. Characterization of various zinc oxide catalysts and their activity in the dehydration-dehydrogenation of isobutanol // J.Serbian Chem. Soc. - 2008. -Vol. 73 (6). - P. 997-1009.
12. Jing L, Xu Z., Shang J. et. al. The preparation and characterization of ZnO ultrafine particles // Mater. Sci. Eng. A.- 2002.-Vol. 332.- P. 356-361.
13. Kuzmina I.P., Nikitenko V.A Oxide zinc. Production and optical properties. – Moscow: Nauka. - 1984, 203p.
14. Lu J.G. Chang P., Fan Zh. Quasi-one-dimensional metal oxide materials – Synthesis, properties and applications // Mater. Sci. Eng. - 2006. - Vol. R 52. - P. 49–91.
15. Liqiang J. Fulong Y., Haige H. et al. Relationships of surface oxygen vacancies with photoluminescence and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles // Science in China Ser. B Chemistry. - 2005. - Vol. 48. - P. 25-30.
16. Li D., Haneda H. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis // Chemospera. - 2003. - Vol.51.- P. 129-137.
17. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis // Chem. Rev. -1995.- Vol. 95. - P. 69-96.
18. Khrenov V., Klapper M., Koch M. et. al. Surface functionalised ZnO particles designed for the use in transparent nanocomposites // Macromol. Chem. Phys. - 2005. - Vol. 206. - P. 95-101.
19. Hajime D. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis // Chemosphere. – 2003. – Vol. 51. – P.129.
20. Refaat A. Biodiesel production using solid metal oxide catalysts // Int. J. Environ. Sci. Tech. - 2011. - Vol. 8. - P. 203-221.
21. Xie W.L., Yang Z.Q and Chun H. Catalytic properties of lithium-doped ZnO catalysts used for biodiesel preparations // Industrial and Eng. Chem. Res. – 2007. - Vol. 46. - P. 7942-7949.
22. Li Y., Armor J. Catalytic combustion of methane over palladium exchanges zeolites // Appl. Catal. A. – 1994. – Vol. 87. – P. 129-144.
23. Fedorov A.V., Ruchlenko I.D., Baranovand A.V. et. al. Optical properties of the semiconductor quantum points. - St. Petersburg: Nauka. - 2011, 188p.
24. Weller H. Quantized semiconductor particles. A novel state of matter for materials science // Advan.Mater.- 1993.- Vol. 5(2).- P. 88-95.
25. Yu H. A General Low-Temperature Route for Large-Scale Fabrication of Highly Oriented ZnO Nanorod/Nanotube arrays // J. Am. Chem. Soc. - 2005. - Vol. 127. - P. 2378-2379.
26. Sapnar K. Bhoraskar V., Dhole S. et. al. Effects of 6 MeV electron irradiation on ZnO nanoparticles synthesized by microwave method Proceedings of Particle Accelerator Conference, New York, USA, NY. - 2011. - P.1-13.
27. Sudhakar C., Rao V., Kuriacose J. Influence of Irradiation on the Catalytic Properties of zinc oxide // Radiat. Phys. Chem.- 1982. - Vol. 19 (2). - P. 101-105.
28. Zalesski V. B., Leonova T.R., Goncharova O.V. et. al. Investigation of Electrical and Optical Characteristics of Zinc Oxide Thin Films Formed by Reactive Magnetron Sputtering // Phys.Chem. Solid State. - 2005. - Vol. 6(1).- P. 44-49.
29. Forster H. UV/VIS Spectroscopy // Mol. Sieves. – 2004. – Vol.4. – P. 337-426.