

В результате проведенного исследования выявлены основные особенности современного состояния лесной отрасли в части использования ресурсов древесной биомассы. Показаны ключевые аспекты развития лесопромышленных предприятий как таковых. Определено, что важная часть современной деятельности сопряжена с повышением эффективности множества процессов, ключевым из которых выступает повышение использование древесной биомассы. Для последней установлено, что наиболее перспективным направлением (в настоящий момент слабо развитым) является использование отходов лесозаготовок. Для них представлена структура и доля образования в зависимости от объема заготавливаемой древесины. Полученные в результате исследования могут и должны находить применение при развитии лесной отрасли, в частности лесозаготовительного направления. Основные объекты для получения результатов – различные органы власти и непосредственные лесозаготовительные предприятия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Краевого фонда науки и ООО «Красресурс 24» в рамках научного проекта № 2022052708731.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Асанович В.Я.* Концепция использования новых институтов рыночной экономики для повышения эффективности функционирования лесопромышленного комплекса регионов республики Беларусь / В.Я. Асанович, В.В. Валетко // Бухгалтерский учет и анализ. 1999. № 10 (34). С. 28–30.
2. *Садртдинов А.Р.* Перспективные направления переработки неликвидной древесной биомассы лесозаготовок и деревообработки / А.Р. Садртдинов, Л.М. Исмагилова, Р.Р. Мухаметзянов // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. 2014. Т. 2. № 2–3 (7–3). С. 117–119.
3. *Medvedev S.O.* Russian timber industry: current situation and modelling of prospects for wood biomass use / S.O. Medvedev, M.A. Zyryanov, A.P. Mokhirev, O.A. Kunitskaya, R.V. Voronov, T.N. Storodubtseva, O.I. Grigorieva, I.V. Grigorev // Russian timber industry: current situation and modelling of prospects for wood biomass use // International Journal of Design and Nature and Ecodynamics. 2022. Т. 17. № 5. С. 745–752.
4. *Тунцев Д.В.* Современные направления переработки древесной биомассы / Д.В. Тунцев, Р.Г. Хисматов, М.Р. Хайрулина, А.С. Савельев, И.С. Романчева // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. 2015. Т. 3. № 2–1 (13–1). С. 464–468.
5. *Zyryanov M.* Study of the possibility of using logging residue for the production of wood processing enterprises / M. Zyryanov, S. Medvedev, A. Mokhirev // Journal of Applied Engineering Science. 2020. Т. 18. № 1. С. 15–18.

ПЛАЗМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОРФОЛОГИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА КАК АКТИВНОЙ ФАЗЫ ГИБРИДНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ФОТОДЕГРАДАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ВОДНЫХ СРЕДАХ PLASMA-INDUCED MORPHOLOGICAL CHANGES OF SILVER NANOPARTICLES AS AN ACTIVE PHASE OF THE HYBRID PHOTOCATALYSTS FOR THE PHOTODEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS IN AQUEOUS MEDIA

***Н. А. Савастенко^{1,2}, А. А. Щербович^{1,2},
В. А. Люшкевич³, И. И. Филатова³, С. А. Маскевич^{1,2}
N. A. Savastenko^{1,2}, A. A. Shcherbovich^{1,2},
V. A. Lyushkevich³, I. I. Filatova³, S. A. Maskevich^{1,2}***

¹Белорусский государственный университет, БГУ

²Учреждение образования «Международный государственный экологический институт имени А. Д. Сахарова» Белорусского государственного университета, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ,
г. Минск, Республика Беларусь
nataliesavastenko@iseu.by

³Институт физики НАН Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь,

¹Belarusian State University, BSU

²International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, ISEI BSU,
Minsk, Republic of Belarus

³B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

Установлены изменения морфологии плазмонных наночастиц (НЧ) Ag под действием плазмы диэлектрического барьерного разряда (ДБР). В предыдущих работах было показано, что гибридные фотокатализаторы Ag/ZnO, полученные путем импрегнирования ZnO коллоидом, содержащим Ag-НЧ, с последующей

обработкой в плазме ДБР, изменяют свою активность в зависимости от эффективной энергии, поглощенной за время обработки. В настоящей работе воздействие плазмы ДБР на НЧ проводилось в течение различных промежутков времени, таким образом, чтобы энергия, поглощаемая НЧ, соответствовала энергии, поглощенной гибридными фотокатализаторами Ag/ZnO в предыдущих экспериментах. Показано, что плазмоиндуцированное изменение размеров Ag-НЧ может являться одним из факторов повышения активности гибридных фотокатализаторов в реакциях фотодеградации органических примесей в водных средах.

Morphological changes of plasmonic silver nanoparticles (Ag-NPs) under the action of dielectric barrier discharge (DBD) plasma are observed. In the previous studies, it was shown that the performance of DBD-plasma-modified hybrid photocatalysts Ag/ZnO impregnated with Ag-NPs depends on effective energy consumed by the catalysts during plasma treatment. In this study, plasma treatment of Ag-NPs was carried out in such a way as to ensure the similar values of effective energy consumed by Ag-NPs and hybrid photocatalysts Ag/ZnO in the previous experiments. It is shown that plasma-induced morphological changes of Ag-NPs can be one of the factors for increasing the activity of hybrid photocatalysts in the reactions of photodegradation of organic impurities in aqueous media.

Ключевые слова: фотокатализатор, ZnO, фотодегградация, обработка в плазме, плазмонные наночастицы, атомная силовая микроскопия, фотометрия, диэлектрический барьерный разряд.

Keywords: photocatalyst, ZnO, photodegradation, plasma treatment, plasmonic nanoparticles, atomic force microscopy, photometry, dielectric barrier discharge.

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2023-2-24-28>

Повышение активности фотокатализаторов для очистки водных сред от органических примесей методом фотодеградации является важной задачей в области эффективного природопользования. В предыдущих работах было показано, что гибридные фотокатализаторы Ag/ZnO, полученные методом импрегнирования ZnO коллоидом, содержащим Ag-НЧ, с последующей обработкой в плазме диэлектрического барьерного разряда в воздухе при нормальном давлении, эффективны в реакциях фотодеградации метилового оранжевого и кофеина бензоата натрия под действием ультрафиолетового облучения [1, 2]. Причем, было обнаружено, что активность обработанных в плазме фотокатализаторов, зависит от величины эффективной энергии, поглощенной материалом за время обработки в плазме. Было показано, что обработка в плазме ДБР приводит к изменению времени рекомбинации фотоиндуцированных пар электрон-дырка в ZnO, что, в свою очередь, влияет на активность материалов в каталитических реакциях. Было установлено, что существует оптимальное значение эффективной энергии, поглощенной за время обработки материалов в плазме, соответствующее максимальной каталитической активности обработанных материалов. В настоящей работе проведены систематические исследования плазмоиндуцированных изменений морфологии Ag-НЧ под действием плазмы диэлектрического барьерного разряда. Длительность воздействия плазмы ДБР на НЧ варьировалась, таким образом, чтобы энергия, поглощаемая НЧ, соответствовала энергии, поглощенной гибридными фотокатализаторами Ag/ZnO в предыдущих экспериментах [2].

Детальное описание установки для создания плазмы диэлектрического барьерного разряда, схемы измерения электрических характеристик разряда, а также метод расчета значения эффективной энергии ($E_{\text{эф}}$), поглощенной материалами за время обработки в плазме, приведены в [1, 2].

Для установления влияния плазмы на морфологию НЧ серебра были проведены модельные эксперименты, в которых коллоид серебра был нанесен на кварцевые пластины и после испарения жидких компонентов при комнатной температуре подвергнут воздействию плазмы ДБР в течение различных периодов времени, таким образом, чтобы диапазон изменения эффективной энергии $E_{\text{эф}}$, поглощенной Ag-НЧ, совпадал с диапазоном изменения эффективной энергии $E_{\text{эф}}$, поглощенной гибридными фотокатализаторами (Ag/ZnO), обрабатываемыми в предыдущих экспериментах [1, 2].

Коллоид наночастиц серебра синтезировали цитратным методом. Для этого в 50 мл водного раствора нитрата серебра AgNO_3 ($C=10^{-3}$ М), нагретого до кипения, добавляли 1 мл 1% водного раствора цитрата натрия $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$. Далее полученный раствор выдерживали 1 час при температуре кипения. Подробное описание метода приготовления коллоида наночастиц серебра можно найти в работах [1, 2].

Морфологию наночастиц исследовали методами спектрофотометрии и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

На рисунке 1 представлены спектры поглощения Ag-НЧ, обработанных в плазме ДБР при различных значениях $E_{\text{эф}}$. Для проведения первых модельных экспериментов на кварцевую пластину наносили коллоид меньшей концентрации (10^{-5} моль), чем коллоид, используемый для приготовления катализаторов [1, 2].

В спектре необработанных наночастиц присутствуют две характерные полосы поглощения – вблизи 415 и 730 нм. Полоса вблизи 415 нм связана с плазмонным резонансом Ag-НЧ, поглощение вблизи 730 нм приписывают наличию агломератов НЧ [3, 4]. Коротковолновое поглощение вблизи 200 нм соответствует поглощению кластеров серебра [5]. Как видно из рисунка 1, при увеличении значения $E_{\text{эф}}$ происходит уменьшение оптической плотности в области 700–800 нм, что свидетельствует об уменьшении количества агломератов. При значении $E_{\text{эф}} = 153$ Дж в спектре присутствует только плазмонный резонанс Ag-НЧ и поглощение вблизи 200 нм. При дальнейшем увеличении значения $E_{\text{эф}}$ в спектре поглощения не наблюдается характерных полос поглощения, ассоциированных с наночастицами.

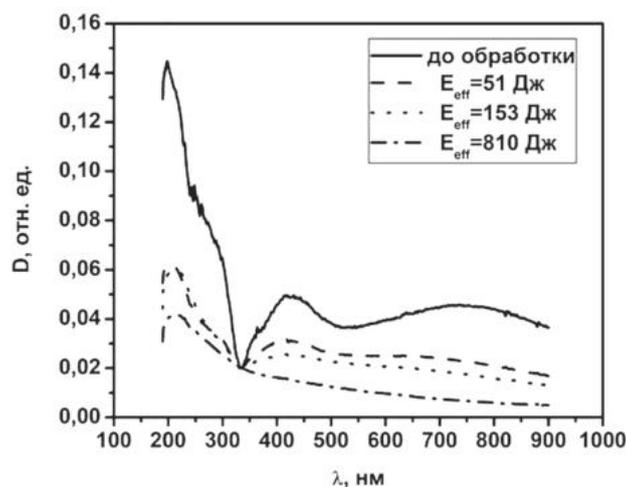


Рисунок 1 – Спектры поглощения Ag-НЧ, обработанных в плазме ДБР при различных значениях E_{eff}

Таким образом, на основании анализа спектров поглощения Ag-НЧ, обработанных в плазме при различных значениях E_{eff} , можно прийти к заключению, что первоначально на поверхности необработанных образцов присутствуют как агломераты, так и отдельные наночастицы. Под действием плазмы число агломератов наночастиц уменьшается. При определенных значениях E_{eff} на поверхности остаются только неагломерированные наночастицы. Дальнейшее увеличение значения E_{eff} , видимо, приводит к разрушению наночастиц на кластеры.

Разрушение агломератов НЧ под воздействием плазмы подтверждено также исследованиями методом АСМ (рисунок 2).

На поверхности необработанного образца наблюдаются многочисленные агломераты высотой до 600 нм (рисунки 2 (а) и (б)). Плазменная обработка при значении $E_{\text{eff}} = 153$ Дж приводит к частичному разрушению агломератов и появлению участков поверхности образца с большим числом изолированных наночастиц (рисунки 2 (в) и (г)). Однако, полного разрушения агломератов не происходит даже при увеличении значения E_{eff} до 810 Дж (рисунки 2 (д) и (е)). Из сравнения рисунков 2 ((а), (б)) и ((д) и (е)) можно сделать вывод, что воздействие плазмы приводит к изменению морфологии агломератов – вместо скопления большого числа частиц высотой до 600 нм на поверхности необработанного образца наблюдаются агломераты, состоящие из одной массивной частицы, окруженной отдельными наночастицами.

Из сравнения данных, приведенных на рисунках 1 и 2, следует, что в обработанном при $E_{\text{eff}} = 810$ Дж образце содержание агломератов и изолированных НЧ существенно снижается, что и объясняет отсутствие в спектрах характерных полос поглощения.

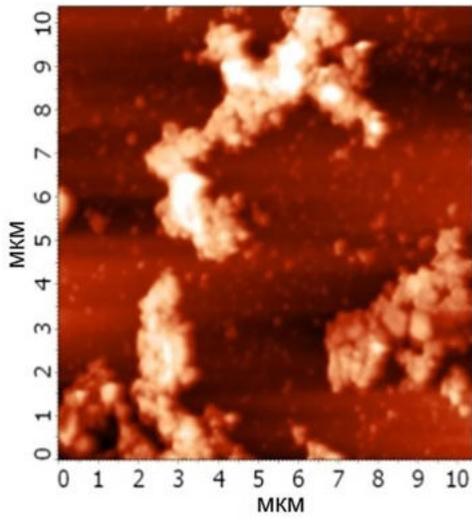
Обработка катализаторов в плазме при значениях E_{eff} , при которых на поверхности наблюдаются преимущественно неагломерированные Ag-НЧ, очевидно, является оптимальной с точки зрения повышения каталитической активности образцов.

Так как приведенные выше результаты исследований получены при исследовании коллоидов меньшей концентрации, чем концентрация коллоидов, используемых при синтезе катализаторов, то значение $E_{\text{eff}} = 153$ Дж нельзя считать соответствующим оптимальному режиму обработки катализаторов в плазме.

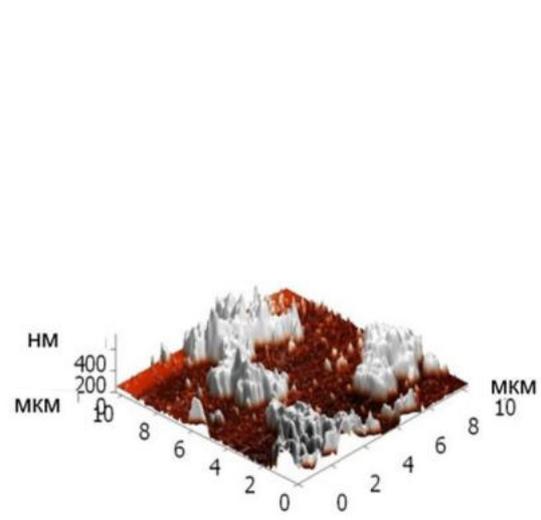
Для выявления особенностей влияния плазмы на морфологию наночастиц на исследованных катализаторах были проведены дополнительные модельные эксперименты. При этом коллоид Ag-НЧ также, как и в предыдущем эксперименте, наносили на кварцевую подложку, однако, концентрацию и количество нанесенного коллоида подбирали таким образом, чтобы концентрация Ag-НЧ на поверхности кварцевой пластины соответствовала поверхностной концентрации НЧ на исследованных ранее катализаторах. На рисунке 3 представлены спектры поглощения Ag-НЧ, концентрации которых на кварцевой подложке идентичны поверхностной концентрации Ag/ZnO-катализаторов, до и после обработки в плазме ДБР при различных значениях E_{eff} , а также соотношение площадей под полосами поглощения вблизи 415 и 730 нм (S_{415}/S_{730}) в зависимости от энергии обработки.

Увеличение значения E_{eff} приводит к уменьшению интенсивности обеих полос поглощения. Как видно из рис. 3 (а), в диапазоне энергий E_{eff} 17000–22000 Дж поглощение, связанное с присутствием агломератов частиц, практически отсутствует. Соотношение площадей под полосами поглощения, соответствующим поглощению наночастиц и агломератов S_{415}/S_{730} , достигает максимального значения при значении $E_{\text{eff}} \sim 20000$ Дж (рис. 3 (б)). Катализаторы Ag/ZnO, обработанные при таких значениях энергии, обладают наибольшей активностью [2]. При дальнейшем повышении энергии обработки E_{eff} , величина S_{415}/S_{730} , ассоциированная с соотношением концентраций наночастицы/агломераты НЧ, уменьшается. Вероятно, поэтому, несмотря на отсутствие агломератов, активность катализаторов снижается при $E_{\text{eff}} = 30000$ Дж [2]. Можно предположить, что активность катализаторов зависит от двух конкурирующих факторов: наличие агломератов наночастиц ингибирует каталитическую активность материала, а присутствие на поверхности неагломерированных частиц ее повышает. Для наиболее активно катализатора соотношение концентраций наночастицы/агломераты наночастиц максимально.

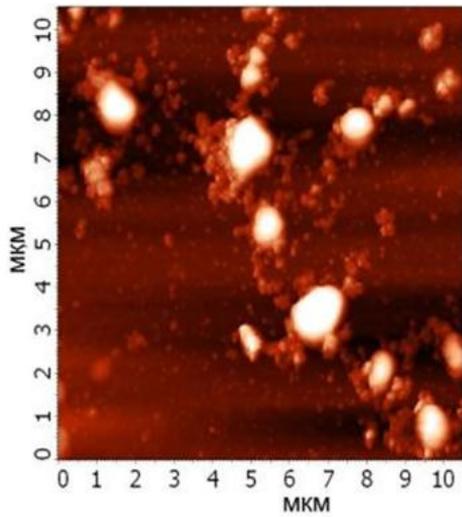
(а) Необработанный образец



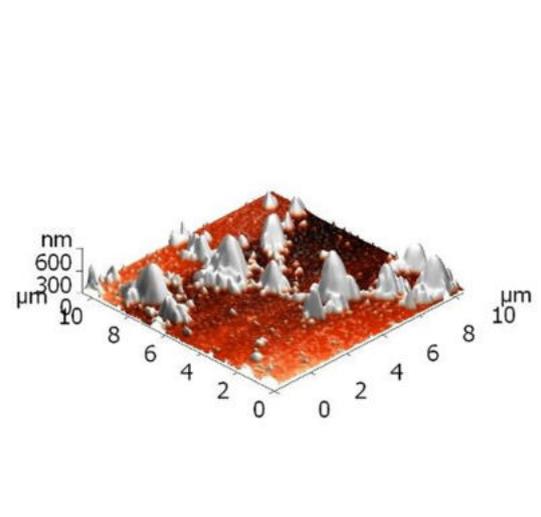
(б) Необработанный образец



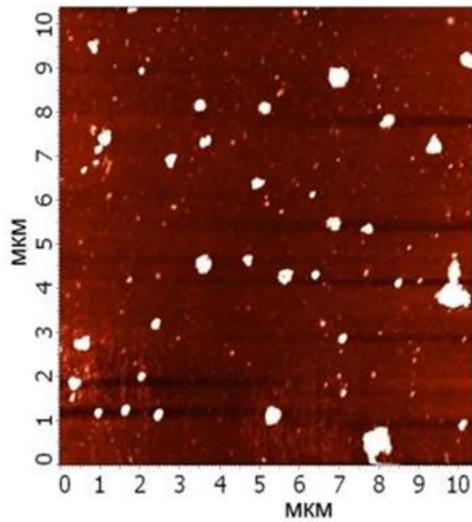
(в) $E_{eff}=153$ Дж



(г) $E_{eff}=153$ Дж



(д) $E_{eff}=810$ Дж



(е) $E_{eff}=810$ Дж

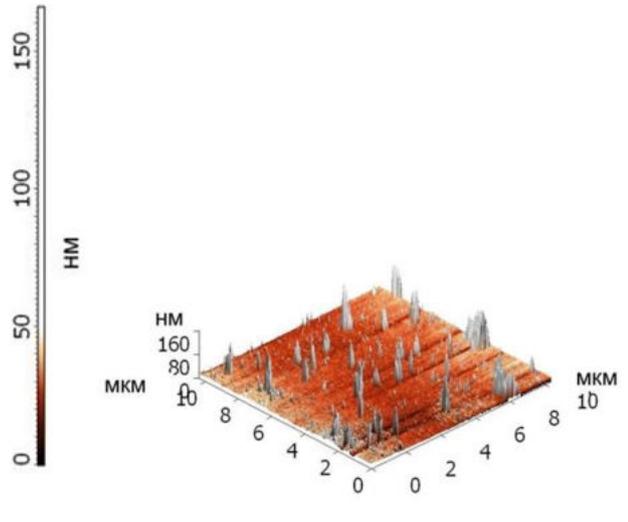


Рисунок 2 – АСМ изображения образцов Ag-НЧ, обработанных в плазме ДБР при различных значениях E_{eff}

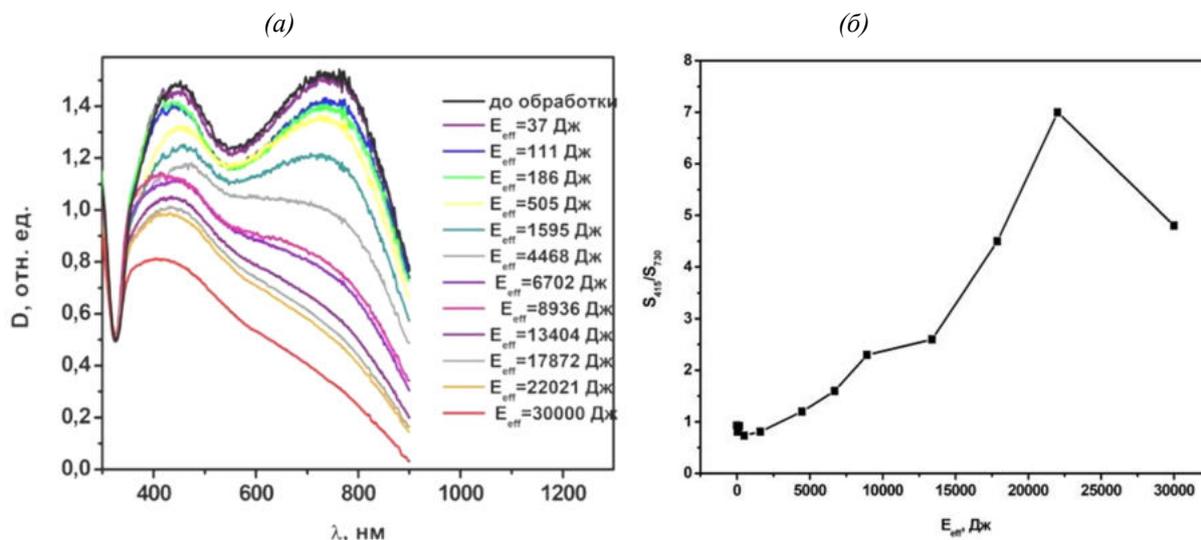


Рисунок 3 – Спектры поглощения Ag-НЧ, концентрация которых на кварцевой подложке идентична поверхностной концентрации Ag/ZnO-катализаторов, до и после обработки в плазме ДБР при различных значениях E_{eff} (а) и соотношение площадей под полосами поглощения вблизи 415 и 730 нм в зависимости от энергии обработки (б)

Таким образом, результаты проведенных экспериментов по исследованию плазмоиндуцированного изменения морфологии наночастиц серебра, используемых для модификации катализаторов на основе ZnO, позволяют предположить, что влияние плазменной обработки, как фактора, повышающего активность гибридных катализаторов Ag/ZnO, содержащих плазмонные наночастицы, заключается в изменении морфологии наночастиц – а именно, в уменьшении числа агломератов наночастиц. Полученные результаты также позволяют определить критерии для выбора режима плазменной обработки, позволяющей повышать каталитическую активность гибридных катализаторов, содержащих плазмонные наночастицы. Для плазменной модификации гибридных катализаторов необходимо выбирать режимы плазменной обработки, соответствующие оптимальным значениям поглощенной образцом эффективной энергии, при которых возможно существенное снижение числа агломератов на поверхности катализатора при одновременном присутствии на поверхности максимально возможного числа отдельных изолированных наночастиц.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция-2025», задание 2.2.02, НИР 1 «Разработка основ комбинированного воздействия плазмы, электромагнитных полей и бихроматического лазерного излучения на материалы и биологические объекты для использования в новых технологиях» и НИР 8 «Создание научных основ плазмоактивированного взаимодействия наночастиц с поверхностью функциональных материалов с целью разработки новых методов направленного синтеза и модификации наноструктурированных каталитических материалов». Исследования методом АСМ проведены на базе Центра коллективного пользования уникальным научным оборудованием «Белорусский межвузовский центр обслуживания научных исследований» физического факультета Белорусского государственного университета. Авторы благодарны сотрудникам Центра за предоставленную возможность использования оборудования Центра и проведение измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Effect of impregnation by silver nanoparticles on the efficiency of plasma-treated ZnO-based catalysts / N. A. Savastenko [et al.] // High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2020. – V. 24. – № 1. – P. 21–45.
2. Effect of DBD-plasma treatment on activity of ZnO-based photocatalysts impregnated with silver nanoparticles / N. A. Savastenko [et al.] // High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2022. – V. 26. – № 6. – P. 25–42.
3. Сидоров, А.И. Двойной плазмонный резонанс в сферических наноструктурах / А.И. Сидоров // ЖТФ. – 2006. – Т. 76. – № 4. – P. – 86–90.
4. Sastry, M. pH Dependent changes in the optical properties of carboxylic acid derivatized silver colloidal particles / M. Sastry, K.S. Mayya, K. Bandyopadhyay // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1997. – Vol. 127. – № 1–3. – P. – 221–228.
5. Получение наночастиц серебра в водных растворах полиакриловой кислоты / Б.М. Сергеев [и др.] // Вестн. моск.ун-та. сер.2 химия. – 1999. – Т. 40. – № 2. – P. – 123–133.