

13.1

Электродуговой синтез фотоактивных композиционных микрочастиц ZnO/TiO₂/Nb₂O₅

© М.Х. Гаджиев¹, Ф.Ф. Оруджев², А.Э. Муслимов³¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия² Дагестанский государственный университет, Научно-исследовательская лаборатория „Smart materials“, Махачкала, Россия³ Федеральный научно-исследовательский центр „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия
E-mail: makhach@mail.ru

Поступило в Редакцию 29 мая 2023 г.

В окончательной редакции 8 июля 2023 г.

Принято к публикации 9 июля 2023 г.

Предложена методика электродугового синтеза фотоактивных многокомпонентных композиционных микрочастиц на примере системы ZnO/TiO₂/Nb₂O₅ с использованием генератора низкотемпературной плазмы. Изучены морфология и структурно-фазовый состав синтезированных композиционных микрочастиц. Продемонстрирована их высокая фотокаталитическая активность (константа скорости $128.6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) при совместном облучении ультрафиолетовым и видимым светом.

Ключевые слова: титан, оксид цинка, ниобий, микрочастицы, фотокатализ, микроскопия, морфология, структура.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.18.56168.19644

Расширение класса экологических фотокатализаторов связано как с поиском новых материалов [1], так и с созданием гетерогенных систем на основе хорошо зарекомендовавшего себя ранее TiO₂ [2]. Несмотря на применение в промышленных масштабах, TiO₂ обладает несколькими основными недостатками: узкий диапазон поглощения света, приходящийся на ультрафиолетовую область, и низкая мобильность носителей заряда (высокая скорость рекомбинации). Один из способов повышения фоточувствительности в видимой области TiO₂ — формирование композитных структур металл/TiO₂. В таких системах фотоактивность повышается благодаря переносу заряда между металлом и TiO₂ [3]. Другим способом является синтез нанокompозитов [4–6] с гетерогенным компонентом на основе материалов с меньшей шириной запрещенной зоны. Несмотря на незначительную разницу в ширине запрещенной зоны, весьма перспективными являются гетерогенные системы на основе ZnO и TiO₂ благодаря простоте формирования гетерогенной границы, а также близости зонной структуры, способствующей легкости межграницного переноса носителей заряда и уменьшению вероятности их рекомбинации [7]. Кроме того, преимущественное содержание оксида цинка существенно удешевит конечный продукт (порошок фотокатализатора). Следует отметить, что основные направления исследований сегодня сосредоточены на синтезе наноразмерных систем, которые благодаря высокой доле поверхности проявляют исключительную функциональность. Между тем синтез наноматериалов является многостадийным процессом, требующим длительной (до 24 h) термической обработки. Нам представляется недооцененным

высокопроизводительный и энергоэффективный метод синтеза кислородсодержащих порошков-катализаторов с применением термической электродуговой плазмы. По всей видимости, технологическая трудность синтеза нанопорошков тормозит широкое распространение методов плазменной обработки. Тем не менее в наших работах [8,9] была показана фотокаталитическая эффективность композиционных микрочастиц на основе титана, синтезированных при обработке титановых микропорошков в термической плазме электрической дуги в открытой атмосфере. В процессе длительной обработки микрочастиц титана было замечено покрытие внутренней стенки анода оплавленным осадком, а также изменение профиля газоразрядного тракта плазмотрона. Использование цинка (оксид цинка обладает более высокой температурой плавления) в исходной смеси с титаном может снизить побочное влияние процесса оплавления обрабатываемого порошка. Особенностью метода синтеза является возможность использования множественных комбинаций состава обрабатываемых порошков с достижением синергетического эффекта, например при дополнении состава фотокатализатора включениями оксида ниобия (V) [10]. Ширина запрещенной зоны и близость химии поверхности оксида ниобия (V) к диоксиду титана, а также близость ионных радиусов Nb⁵⁺ и Ti⁴⁺ делают его идеальным допантом, усиливающим фоточувствительность TiO₂.

В настоящей работе изучены возможности использования плазмы электрической дуги для синтеза фотоактивных многокомпонентных композиционных микрочастиц ZnO/TiO₂/Nb₂O₅, а также исследованы их морфо-

логия, структурно-фазовый состав, люминесцентные и фотокаталитические свойства.

В качестве образца для исследований применялась смесь порошков цинка, титана, ниобия коммерческого производства марки „особо чистый“. Массовая доля компонентов порошка была следующей: Zn — 85.5%, Ti — 11.6%, Nb — 2.9%. Микроскопические исследования проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL (Япония), оснащенный энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором (ЭРМ). Съемка рентгеновских дифрактограмм проведена на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 (Япония) в CoK_α -излучении с применением β -фильтра. Для расшифровки дифрактограмм использовалась программа MIS&S. Спектры фотолюминесценции измерялись при температуре 300 К. Источником возбуждения служил непрерывный He–Cd-лазер ($\lambda = 325 \text{ nm}$). Смесь порошков обрабатывалась термической плазмой аргона в прианодной области плазматрона постоянного тока с вихревой стабилизацией и расширяющимся каналом газоразрядного тракта в открытой атмосфере по методике, описанной в [8]. Условия обработки были следующими: расход плазмообразующего газа (аргон) 1.8 g/s, расход порошка 15 g/min, сила тока дуги 150 А. Фотокаталитические характеристики образцов оценивались по фотодеградации метиленового синего (МС) в водном растворе (1 mg/l). Эксперименты проводились при облучении видимым светом (металлогалогенная лампа мощностью 70 W (Osram)) и совместном облучении ультрафиолетовым и видимым светом (ртутная лампа высокого давления мощностью 250 W (Phillips)) без отсекающих светофильтров. В реакторе поддерживалась постоянная температура 26°C. Перед включением света реактор помещали в темноту до достижения адсорбционно-десорбционного равновесия. Перед началом эксперимента суспензию подвергали ультразвуковой обработке (ультразвуковая ванна, 60 W, 40 kHz) в течение 3 min для дегазации фотокатализатора. Весь последующий процесс осуществлялся при перемешивании в магнитной мешалке. Источник света располагался над реактором на расстоянии 10 cm. Отбор проб (5 ml) проводился каждые 15 min, частицы отделяли от раствора центрифугированием в течение 2 min на лабораторной центрифуге ПЭ-6926 (ООО „Экротхим“). Концентрация МС измерялась с помощью спектрофотометра СФ-2000 по характерному пику поглощения МС при длине волны 663.7 nm. После измерения раствор сливали обратно в реактор и продолжали процесс. Для сравнения раствор МС тестировался в аналогичных условиях без фотокатализатора (фотолиз). Концентрация МС определялась по закону Бугера–Ламберта–Бера.

В первую очередь обращает на себя внимание отсутствие ранее наблюдавшегося для чистых микрочастиц титана оплавленного осадка на выходном сопле плазматрона при длительной плазменной обработке смеси металлических порошков. Благодаря особенностям роста

Элементный состав порошка фотокатализатора по данным ЭРМ

| Элемент | Атомная доля, % |
|---------|-----------------|
| O | 48.73 |
| Zn | 38.34 |
| Ti | 11.33 |
| Nb | 1.60 |

кристаллов с вюрцитной структурой (преимущественный рост вдоль [0001]) процесс окисления металлического цинка проходит активнее, чем у титана: окисел образует рыхлый осадок, через который легко проникает активный кислород, и окисляются более глубоко лежащие слои. Элементный состав (см. таблицу) по данным ЭРМ подтверждает присутствие оксидных фаз. По данным рентгеновской дифракции (рис. 1) микрочастицы порошка фотокатализатора после плазменной обработки представляют собой композиционную структуру, содержащую как металлические, так и оксидные фазы: гексагональные Zn и Ti, гексагональная фаза ZnO, рутил TiO_2 , моноклинный Nb_2O_5 . После обработки по данным РЭМ (рис. 2, a) формируются композиционные микрочастицы без определенной формы размером до 200 μm , основу которых составляет „мохообразный“ ZnO с включениями различных размеров, содержащими титан и ниобий как в виде металлов, так и в виде оксидов (рис. 2, b). В синтезированном композиционном фотокатализаторе наблюдается уменьшение массовой доли цинка в сравнении с исходным составом смеси металлических порошков. Рыхлый оксид цинка легко увлекается вихревыми потоками на периферию плазменной струи и возгорается в окружающую среду. Спектр фотолюминесценции состоит из двух полос: узкая с максимумом 389 nm и более интенсивная широкая полоса в области 400–550 nm с максимумом 415 nm. Узкая полоса с максимумом 389 nm соответствует краевой люминесценции в ZnO [11]. Широкая полоса 400–550 nm является составной и соответствует различным центрам люминесценции в TiO_2 [12]. Обращает на себя внимание отсутствие полосы дефектной (зеленой) люминесценции в ZnO в области 550–700 nm, источниками которой являются [13] вакансии кислорода V_O или кластеры, состоящие из вакансий V_O и межузельного иона цинка Zn_i .

Полученные материалы были протестированы в качестве фотокатализатора в процессе деструкции красителя МС при совместном облучении ультрафиолетовым и видимым светом. Результаты представлены на рис. 3. После проведения темновой стадии до достижения адсорбционно-десорбционного равновесия уменьшение концентрации МС за 60 min эксперимента составило порядка 25%, что свидетельствует о высокой адсорбционной способности материала по отношению к МС. При совместном облучении ультрафиолетовым и види-

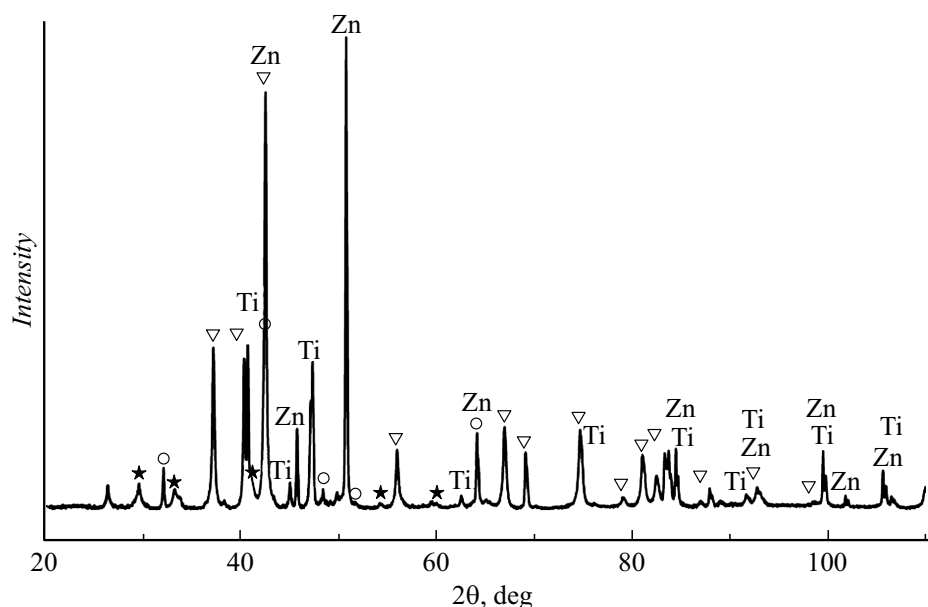


Рис. 1. Картина рентгеновской дифракции синтезированного композиционного фотокатализатора ZnO/TiO₂/Nb₂O₅. Треугольники — ZnO, кружки — TiO₂, звездочки — Nb₂O₅.

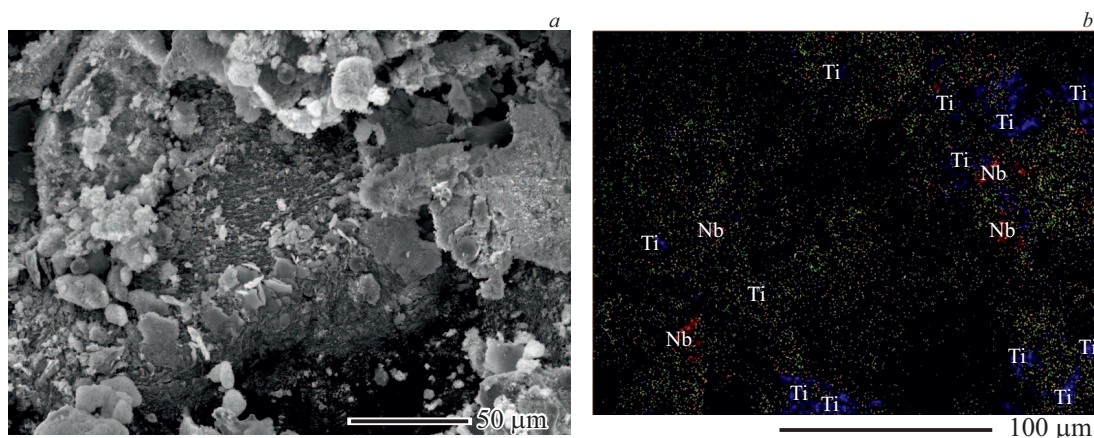


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение (a) и карта распределения элементов по данным ЭРМ (b) для композиционного фотокатализатора ZnO/TiO₂/Nb₂O₅. Элементы Zn и O равномерно распределены по всей поверхности микрочастицы.

мым светом практически полное разложение красителя (99.2%) было достигнуто за 35 min. За то же время без использования катализатора разложилось только 54.1%. Константа скорости фотодegradации MC рассчитывалась по углу наклона линеаризованных кинетических кривых $\ln(C/C_0)-t$ с использованием модели Ленгмюра–Хиншельвуда [14]. Как видно (рис. 3, b), в присутствии фотокатализатора скорость реакции при совместном облучении ультрафиолетовым и видимым светом увеличивается в 6.9 раза относительно таковой при фотолизе. Достигнута высокая скорость (константа скорости $128.6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) фотодegradации MC. При облучении системы видимым светом 99.8% MC разложилось за 105 min, тогда как в эксперименте без катализатора за то же время разложилось всего 49.9%

красителя. При этом скорость реакции увеличилась в 4.9 раза в сравнении со скоростью реакции в процессе фотолиза.

Таким образом, показано, что полученный композитный микропорошок, состоящий в основном из полупроводников с шириной запрещенной зоны 3.0–3.4 eV [15], проявляет высокую фотокаталитическую активность в видимом свете и близкую к рекордным значениям при совместном облучении ультрафиолетовым и видимым светом. Об усилении фотокаталитической активности в наноразмерных композитах ZnO/TiO₂ [16], TiO₂/Nb₂O₅ [17] сообщалось ранее. Важным результатом представленной работы является достижение высоких значений скорости реакции с применением микроразмерных (до 200 μm) частиц ZnO/TiO₂/Nb₂O₅, суще-

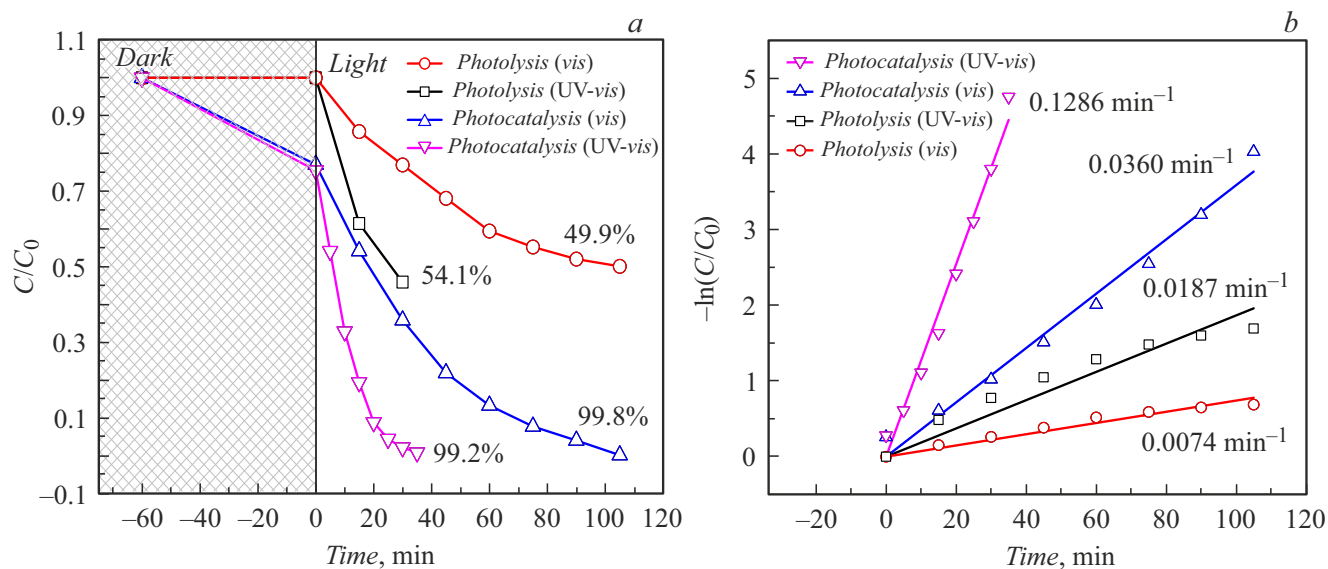


Рис. 3. Кривые фотодegradации МС под действием ультрафиолетового и видимого света и только видимого света (а) и полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых фотодegradации МС (b) с использованием композиционного фотокатализатора $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

ственно отличающихся простотой синтеза. Для выяснения механизма высокой фотокаталитической активности необходимы дальнейшие исследования структуры композиционного материала.

В работе предложена методика электродугового синтеза фотоактивных многокомпонентных композиционных микрочастиц $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ с использованием генератора низкотемпературной плазмы. В процессе проведения исследований обнаружено, что использование цинка в исходной смеси позволяет увеличивать длительность плазменной обработки без образования оплавленных осадков и зарастания сопла. Наблюдаемый эффект обусловлен особенностью окисления цинковых порошков, связанной с преимущественным ростом кристаллов с вюрцитной структурой вдоль [0001]. Изучены морфология и структурно-фазовый состав синтезированных композиционных микрочастиц. Продемонстрирована их высокая фотокаталитическая активность (константа скорости $128.6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) при совместном облучении ультрафиолетовым и видимым светом.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзаданий ОИВТ РАН в части синтеза образцов и ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в части исследования их свойств.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Chen, J. Cai, P. Li, G. Zhao, G. Wang, Y. Jiang, W. Sun, *Nano Lett.*, **20** (9), 6807 (2020). DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c02782
- [2] J. Jeon, D.H. Kweon, B.J. Jang, M.J. Ju, J. Baek, *Adv. Sustain. Syst.*, **4** (12), 2000197 (2020). DOI: 10.1002/advsu.202000197
- [3] F.F. Orudzhev, A.B. Isaev, N.S. Shabanov, F.G. Gasanova, A.K. Idrisova, D.P. Babaeva, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13**, 4548 (2018). DOI: 10.20964/2018.05.08
- [4] J. Wu, C.E. Li, X.T. Chen, J. Zhang, L.L. Zhao, T.F. Huang, T. Hua, C. Zhang, B. Ni, X. Zhou, P.K. Liang, W.B. Zhang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **46**, 416 (2017). DOI: 10.1016/j.jiec.2016.11.012 24
- [5] X. Chen, J. Zhang, X.D. Jiang, H.B. Wang, Z. Kong, J.H. Xi, Z.G. Ji, *Mater. Lett.*, **229**, 277 (2018). DOI: 10.1016/j.matlet.2018.07.051
- [6] Z.F. Duan, Y. Zhu, Z.D. Hu, J.Y. Zhang, D.J. Liu, X. Luo, M.H. Gao, L. Lei, X.H. Wang, G.Y. Zhao, *Ceram. Int.*, **46** (17), 27080 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.07.185
- [7] Y.Z. Wang, S.P. Zhu, X.R. Chen, Y.G. Tang, Y.F. Jiang, Z.G. Peng, H.Y. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **307**, 263 (2014). DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.04.023
- [8] М.Х. Гаджиев, Ф.Ф. Оруджев, А.Э. Муслимов, М.В. Ильичев, *Письма в ЖТФ*, **49** (7), 3 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.07.54912.19321 [M.Kh. Gadzhiev, F.F. Orudzhev, A.E. Muslimov, M.V. Ilyichev, *Tech. Phys. Lett.*, **49** (4), 1 (2023). DOI: 10.21883/TPL.2023.04.55865.19321].
- [9] D.I. Yusupov, M.Kh. Gadzhiev, A.S. Tyuftyaev, V.F. Chinnov, M.A. Sargsyan, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **946**, 012176 (2018). DOI: 10.1088/1742-6596/946/1/012176
- [10] C.L. Ücker, F. Riemke, V. Goetzke, M.L. Moreira, C.W. Raubach, E. Longo, S. Cava, *Chem. Phys. Impact*, **4**, 100079 (2022). DOI: 10.1016/j.chphi.2022.100079

- [11] R. Raji, K.G. Gopchandran, *J. Sci.: Adv. Mater. Dev.*, **2** (1), 51 (2017). DOI: 10.1016/j.jsamd.2017.02.002
- [12] A. Saha, A. Moya, A. Kahnt, D. Iglesias, S. Marchesan, R. Wannemacher, D.M. Guldi, *Nanoscale*, **9** (23), 7911 (2017). DOI: 10.1039/c7nr00759k
- [13] B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A.V. Rodina, *Phys. Status Solidi B*, **241** (2), 231 (2004). DOI: 10.1002/pssb.200301962
- [14] А.В. Агафонов, А.А. Редозубов, В.В. Козик, А.С. Краев, *ЖНХ*, **60** (8), 1001 (2015). DOI: 10.7868/S0044457X15080024 [A.V. Agafonov, A.A. Redozubov, V.V. Kozik, A.S. Kraev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **60** (8), 906 (2015). DOI: 10.1134/s0036023615080021].
- [15] P.L. Provenzano, G.R. Jindal, J.R. Sweet, W.B. White, *J. Lumin.*, **92** (4), 297 (2001). DOI: 10.1016/s0022-2313(00)00264-7
- [16] C. Cheng, A. Amini, C. Zhu, Z. Xu, H. Song, N. Wang, *Sci. Rep.*, **4**, 4181 (2014). DOI: 10.1038/srep04181
- [17] K.A. Michalow, D. Flak, A. Heel, M. Parlinska-Wojtan, M. Rekas, T. Graule, *Environ. Sci. Poll. Res.*, **19** (9), 3696 (2012). DOI: 10.1007/s11356-012-0953-6