

УДК 544.47+544.72

DOI 10.29039/2413-1725-2025-11-1-283-293

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

Вяткина О. В.¹, Копылец Т. А.², Милюкова О. А.¹

¹*ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского», Симферополь, Россия*

²*ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия
E-mail: kopylets03@mail.ru*

В статье приведены результаты исследования и сравнения морфологии частиц, адсорбционной способности и эффективности фотокатализа широкозонных полупроводников на примере химически чистого оксида цинка и его гетероструктуры, модифицированной ионами железа(III). Технология модификации химически чистого образца заключается в ультразвуковом диспергировании образца оксида цинка в растворе соли железа(III) с последующей агрегацией гетерогенной системы, центрифугированием и отжигом в воздушной среде. Показано, что введение ионов железа в матрицу оксида цинка приводит к повышению эффективности фотокаталитического разрушения красителя. Установлено, что длительное ультразвуковое диспергирование в растворе соли железа(III) образца ZnO привело к уменьшению размера частиц, но не повлияло на его адсорбционную способность.

Ключевые слова: адсорбция, оксид цинка, допирование, фотокатализ.

ВВЕДЕНИЕ

Ряд современных методов очистки воды базируются на усовершенствованных процессах окисления, в рамках которых происходит гетерогенный фотокатализ, эффективный при разложении не подвергающихся биodeградации веществ. Оксид цинка является подходящим сырьём для создания катализаторов благодаря своим структурным особенностям, а также токопроводящим и оптическим свойствам [1]. Основным его недостатком в фотокатализе является узкий спектральный диапазон поглощения, ограничивающийся ультрафиолетовой области спектра. Существуют различные методы улучшения каталитических свойств посредством уменьшения запрещённой зоны полупроводника: изменение морфологии частиц, допирование кристаллической решётки полупроводника, фотосенсибилизация красителями [2]. Поэтому получение новых фотоактивных композитов на основе оксида цинка является актуальной задачей в настоящее время.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Изучение фотокаталитической активности проводилось на основе модельных систем, в которых деградируемым веществом выступал кислотный азокраситель метиловый оранжевый ч.д.а. ТУ 6-09-5171 84, фотоактивным субстратом –

гетероструктурный материал из металлооксидов с различной шириной запрещенной зоны ZnO/Fe, где легирующая добавка – 6-водный хлорид железа(III) ч.д.а. ТУ 6-09-5171 84. Также в качестве образца для сравнения выступает немодифицированный оксид цинка (ZnO) х.ч. ГОСТ 10262_73. Изучение образцов проводилось при различных условиях протекания реакции: при освещении светом в ультрафиолетовом и видимом диапазоне спектра – для изучения активности фотокатализатора, а также в условиях отсутствия видимого света для определения адсорбционной способности оксида металла. Время экспозиции составляло 15 мин, 30 мин и 60 мин.

В модельных системах I–IV деградируемым веществом выступал азокраситель метиловый оранжевый, фотоактивным субстратом – х.ч. ZnO. В состав модельных систем V–VIII входит азокраситель метилоранж и фотоактивный субстрат ZnO/Fe. Исследуемые системы содержали 25 мл рабочего раствора метилоранжа и 0,25 г твердофазного вещества. На основе образцов I и V изучалась адсорбционная способность вещества, исследования проводились в условиях отсутствия излучения. Системы II и VI подвергались воздействию естественного освещения. Системы III и VII облучались ультрафиолетовым излучением с длиной волны 365 нм. Системы IV и VIII подвергались воздействию ультрафиолетового излучения с длиной волны 254 нм.

Легирование химически чистого оксида цинка 6-водным хлоридом железа(III) проводилось на основе известной методики [3] с некоторой её модификацией. В качестве исходных веществ для изготовления металлооксидной фоточувствительной гетероструктуры ZnO/Fe был взят оксид цинка (ZnO) х.ч. ГОСТ 10262_73 в количестве 6,25 г и 6-водный хлорид железа(III) ч. ГОСТ 4147-74 в качестве легирующей добавки в количестве 0,06 г, чтобы получить массовое соотношение железа к цинку 0,24 %. Технология повышения фоточувствительности заключается в ультразвуковом диспергировании ZnO в растворе соли железа. Растворителем в растворе соли железа является этанол (50 мл раствора этанола хлорида железа(III), в котором масса железа 0,0125 г). Вышеуказанный материал подвергали обработке в ультразвуковой ванне DIGITAL ULTRA CLEANER CDS-300 (CODYSON) (мощность 55 Вт, частота 42 кГц) на протяжении 3 часов. Затем раствор нагревали до 40 °С при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке RSM-10A PHOEIX Instrument, и в этих условиях по каплям добавляли 25 мл 10 % водного раствора аммиака (производитель ООО «Иодные Технологии и Маркетинг»). Раствор перемешивали в течение 1 часа. После процесса перемешивания гетерогенная система подвергалась агрегации по механизму Освальдского созревания 24 часа при комнатной температуре. По прошествии указанного времени раствор центрифугировали в лабораторной медицинской центрифуге ОПн-8 ШХ2Л79.040 (15 мин, 8000 об/мин). Полученный твёрдый продукт подвергали отжигу в воздушной среде при 250 °С в течение 2 часов.

Образцы исследовали методами УФ-спектроскопии (спектрофотометр Cintra 4040), размер частиц и фракционный состав композита определяли на лазерном дифракционном анализаторе гранулометрического состава Fritsch Analysette 22 MicroTec plus при диспергировании в воде. Размер частиц ZnO

определяли в 0,5 % водной суспензии методом седиментационного анализа с использованием торсионных весов ВТ-500).

Фотокаталитическую активность материалов определяли фотоколориметрическим методом. Исследования проводились при помощи прибора ЭКСПЕРТ-003 при длине волны $\lambda=525$ нм по принципу измерения исходной оптической плотности раствора метилоранжа и остаточной оптической плотности раствора после действия на него различных видов электромагнитного излучения (УФ-лампы VL-215.LC ($\lambda=254$ нм; 365 нм)) в присутствии фотокаталитического материала.

В раствор метилоранжа с концентрацией 60 мг/л ($1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л) вносили фотокатализатор, суспендировали и оставляли под источником излучения на 15, 30 и 60 минут. По истечению экспозиции системы II–IV отфильтровывали и измеряли оптическую плотность конечного раствора. При исследовании систем VI–VIII по истечении экспозиции раствор сначала центрифугировали (8000 об/мин, 15 мин) для разделения фаз, поскольку он содержал более мелкодисперсный материал. Фотокаталитическую деградацию красителя определяли фотоколориметрическим методом по калибровочному графику.

Исследование адсорбции проводилось на основе модельных систем I и V. Степень связывания органического красителя с адсорбентом рассчитывается по формуле (1):

$$A (\%) = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{исх}}} \times 100 \quad (1)$$

где, $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация раствора метилоранжа (моль/л);
 $C_{\text{ост}}$ – остаточная концентрация раствора метилоранжа (моль/л);

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Размер частиц исходного оксида цинка определяли методом седиментационного анализа, данные которого представлены на Рис. 1.

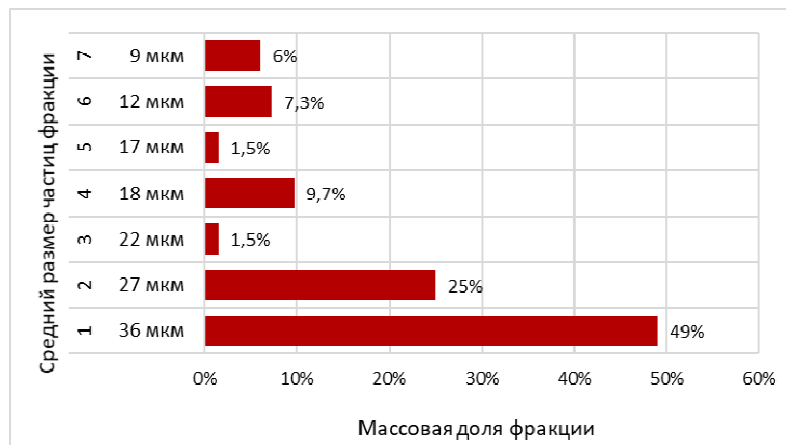


Рис. 1. Фракционный состав суспензии химически чистого ZnO.

Образец содержит 3 фракций, средний размер частиц с наибольшей массовой долей (49 %) составляет 36 мк. Седиментационный анализ композитного материала позволил определить наличие микроразмерных частиц, однако в данном случае анализ имеет достаточно низкую воспроизводимость и не позволяет с высокой долей точности определить размеры частиц. Поэтому дополнительно было проведено исследование методом лазерной дифракции, которое показало, что модифицированный материал ZnO/Fe преимущественно содержит 2 фракции (рис. 2).

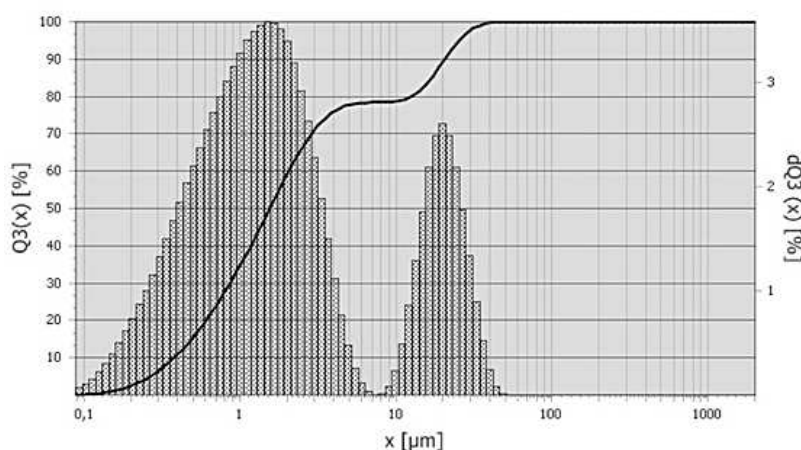


Рис. 2. Интегральная и дифференциальная кривая распределения размеров частиц полученного композита ZnO/Fe.

Содержание фракции с наибольшей массовой долей составляет 78 %, средний размер частиц 2 мкм, что почти в 18 раз меньше размера частиц исходного ZnO.

Исходя из данных о размерности можно было бы предположить, что у более мелкодисперсного материала адсорбционная способность будет выше. Однако исследование показало, что различия в степенях связывания адсорбированного вещества обоих материалов при экспозиции равной 30 минут и 60 минут незначимы (табл. 1). Вероятнее всего это связано с тем, что в процессе исследования системы не подвергались перемешиванию. Изучаемый материал плотно ложатся на дно стакана, и жидкая фаза контактирует только с его поверхностью, но не с объемом всей твердой фазы. Поэтому степень адсорбции одинакова.

Этот параметр был важен, поскольку при исследовании фотокаталитической активности степень фотодегradации красителя вычисляется как разность между остаточной концентрацией раствора и количеством адсорбированного вещества.

Анализ светопоглощающей способности материалов проводился методом спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра.

Было установлено, что активация каталитической активности х.ч. ZnO происходит при воздействии на него света в диапазоне длин волн 250–400 нм, что соответствует УФ-зоне спектра (рис. 3).

Таблица 1

**Сравнение результатов анализа с помощью модифицированного теста
Стьюдента для системы I и системы V**

Система	Хср. (%)	t (0,9; 4) эксп.	t (0,9; 4) табл.	Степень различия
τ = 15 мин				
I (ZnO)	6 (±0,3)	4,0103	2,13	Различия значимые
V (ZnO/Fe)	7 (±0,6)			
τ = 30 мин				
I (ZnO)	8,0 (±0,2)	2,1270	2,13	Различия незначимые
V (ZnO/Fe)	7,4 (±0,4)			
τ = 60 мин				
I (ZnO)	10 (±0,2)	0,5099	2,13	Различия незначимые
V (ZnO/Fe)	10 (±0,5)			

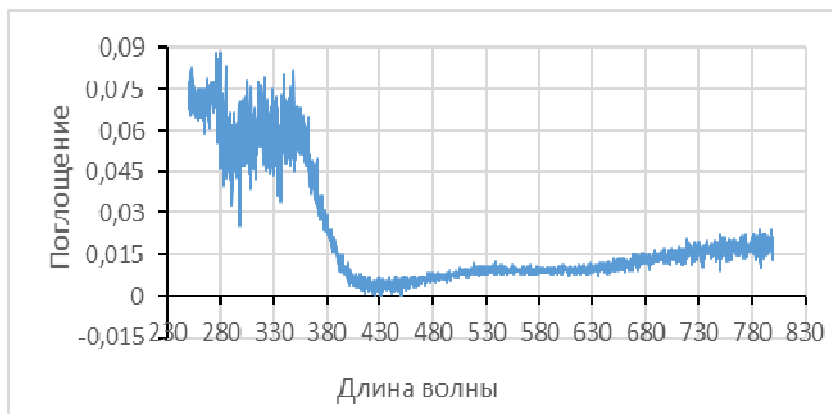


Рис. 3. Электронный спектр поглощения стандартного образца ZnO.

ZnO/Fe проявляет каталитическую активность при воздействии света в диапазоне от 250 до 630 нм (рис. 4). Наличие полосы поглощения в видимой области спектра позволяет предположить фотокаталитическую активность данного материала не только в УФ, но и в видимой области спектра.

Исследование фотокаталитической активности материалов проводилось на основе модельных систем II и VI, в условиях облучения видимым светом.

Было установлено, что хч. ZnO не обладает фотокаталитической активностью при облучении солнечным светом и уменьшение концентрации красителя обусловлено исключительно процессом адсорбции, и он не обладает фотокаталитической активностью в видимой области электромагнитного спектра.

Процент фотодегradации менее 1 %. Разница между остаточной концентрацией раствора и количеством адсорбированного вещества незначимая, на основе чего можно сделать вывод, что уменьшение концентрации красителя в растворе вызвано исключительно процессом адсорбции.

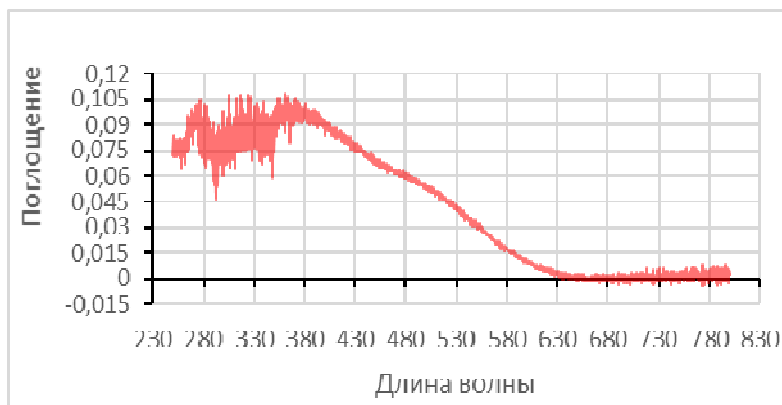


Рис. 4. Электронный спектр исследуемого композита (ZnO/Fe).

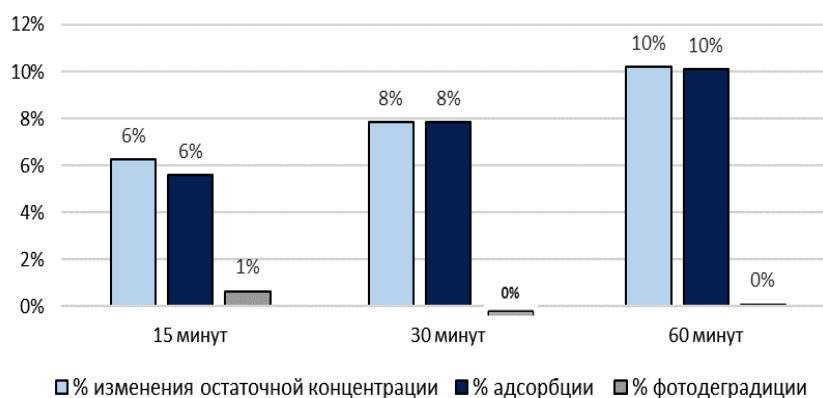


Рис. 5. Степень фотодегradации метилоранжа исходным ZnO при воздействии дневного света.

Оксид цинка, легированный ионами железа, обладает небольшой фотокаталитической активностью в области видимого света. Степень фотодегradации красителя составляет около четырёх процентов.

Исследование фотокаталитической активности материалов проводилось на основе модельных систем III, IV, VII и VIII в условиях облучения ультрафиолетовым излучением при разных длинах волн.

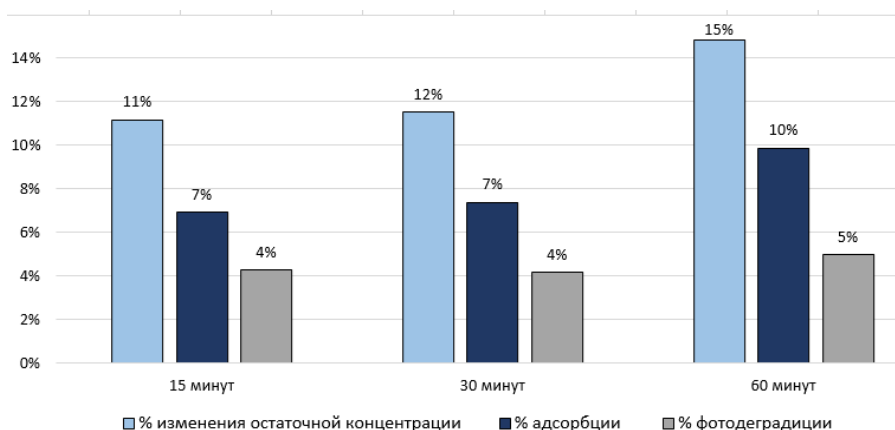


Рис. 6. Степень фотодеградации метилоранжа композитом ZnO/Fe при дневном свете.

В системе III разница в изменениях остаточных концентраций раствора метилоранжа составляет примерно 1% каждые 15 минут. Рис. 7 наглядно иллюстрирует что, скорость фотодеградации метилоранжа составляет не более 2 % за 60 минут.

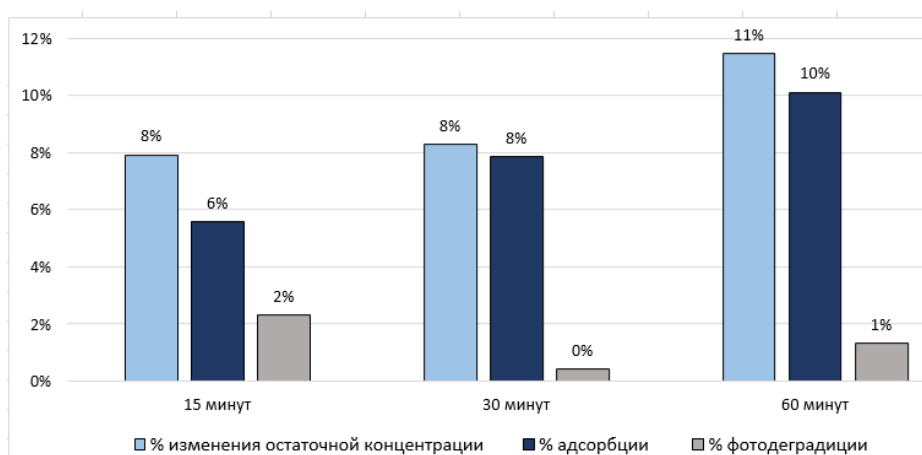


Рис. 7. Степень фотодеградации метилоранжа исходным ZnO при УФ-облучении $\lambda=365$ нм.

Для того чтобы сделать вывод о влиянии длины волны на эффективность фотокаталитического расщепления провели ряд химических опытов действие УФ облучение с длиной волны 254 нм (рис. 8).

При времени облучения систем до 30 минут различными длинами волн наблюдается практически одинаковый процент изменения конечной концентрации раствора красителя. В обоих случаях наибольшая степень активности приходится

на начальный момент времени. С течением времени при соотношении степени адсорбции метилоранжа и степени фотодегradации последняя заметно уступает. Из чего сделан вывод, что исходный химически чистый оксид цинка проявляет невысокую эффективность даже в УФ диапазоне.

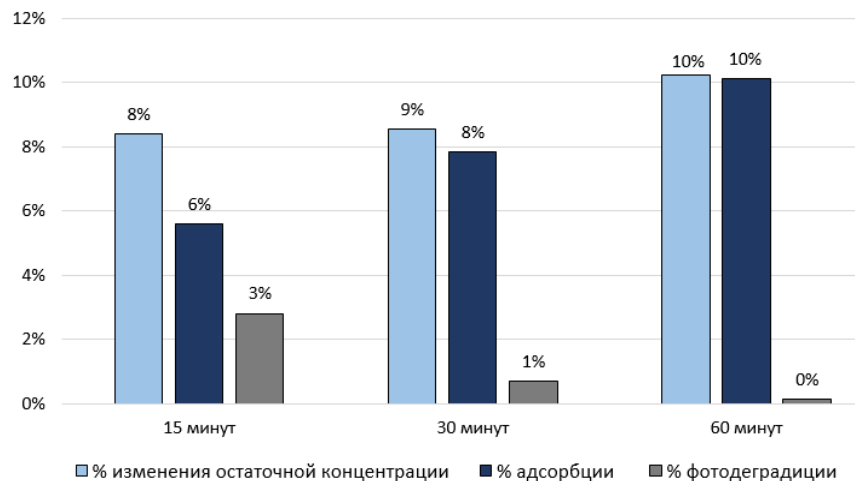


Рис. 8. Степень фотодегradации метилоранжа исходным ZnO при УФ-облучении $\lambda=254$ нм.

Композитный материал ZnO/Fe является почти в пять раз более эффективным фотокатализатором по сравнению с исходным веществом. При облучении длиной волны 365 нм расщепление метилоранжа происходит с эффективностью $\sim 4\%$ за 30 минут (рис. 9).

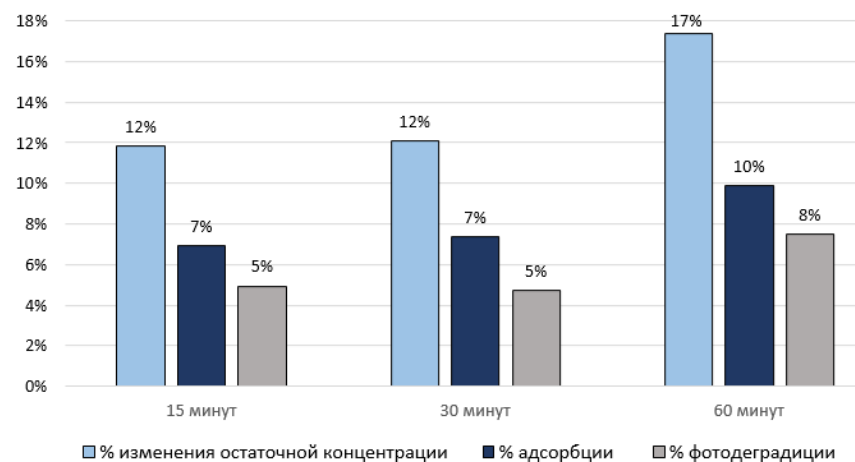


Рис. 9. Степень фотодегradации метилоранжа композитом ZnO/Fe при УФ-облучении $\lambda=365$ нм.

Анализ системы VIII, представленной на Рис. 10, показал, что с увеличением энергии поглощаемых фотонов скорость разложения красителя увеличилась. По прошествии получаса наблюдается увеличение степени разложения до 7 %.

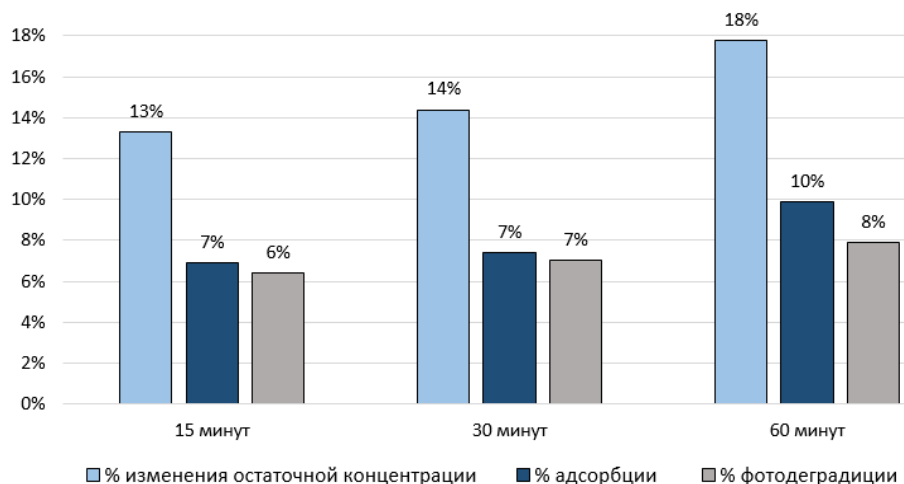


Рис. 10. Степень фотодегградации метилоранжа композитом ZnO/Fe при УФ-облучении $\lambda=254$ нм.

Сравнение исходного оксида цинка с допированным железом образцом показало, что при облучении УФ излучением с различными длинами волн эффективность фотокатализа полученного материала ZnO/Fe по всем показателям превосходит исходное вещество.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что длительное ультразвуковое диспергирование в растворе соли железа(III) образца ZnO приводит к уменьшению размера частиц и не влияет на его адсорбционную способность.
2. Учтены и проанализированы вклады различных факторов, влияющих на степень очистки системы, включая адсорбцию, степень фотоактивности материалов при различных спектральных характеристиках облучения и времени его воздействия.
3. Показано, что гетероструктурный материал на основе оксида цинка, с легирующей добавкой в виде ионов железа (III) ZnO/Fe является активным фотокатализатором при воздействии света в диапазоне 250–630 нм и проявляет наибольшую фотокаталитическую активность в диапазоне 254–380 нм.

Список литературы

1. Vieno N. M. Occurrence of Pharmaceuticals in River Water and Their Elimination in a Pilot-Scale Drinking Water Treatment Plant / N. M. Vieno, H. Härkki, T. Tuhkanen, L. Kronberg // Environ. Sci. Technol. – 2007. – Vol. 41, № 14. – P. 5077-5084.

2. Чуаньси Я. Майцзинь Гуан Цуйхуа Дамэнь Цин Цун Чжэ Ши Пянь Цзуншу Кайши [Чтобы сделать шаг в мир фотокатализа, начните с этих десяти обзоров] [Электронный ресурс] / Я. Чуаньси // Cailiaoniu. – 2018. (На китайском языке) – Режим доступа: <http://www.cailiaoniu.com/142963.html>
3. Патент 103831093А КНР, МПК: 801J 23/06(2006.01), 801J 23/80 (2006.01), 002F 1/30 (2006.01). A kind of Zinc oxide-base composite photocatalyst nano material and preparation method thereof / Qiao R., Yin Q., Zhu L., Wu W., Li Mi., Tong G. (КНР); патентообладатель Hubei Wuhan Yongjia Patent Agency Co., Ltd. (КНР) – № 201410081116.2; заявл. 06.03.2014; опубликовано 06.04.2014. – 9 с.

CATALYTIC PROPERTIES OF ZINC OXIDE-BASED COMPOSITE MATERIALS

Vyatkina O. V.¹, Kopylets T. A.², Milyukova O. A.¹

¹V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation

²Kazan (Volga region) Federal University, Kazan, Russian Federation

E-mail: oksana_vyatkina@list.ru

The article presents the results of a study comparing the morphology of particles, adsorption capacity, and photocatalytic efficiency of wide-bandgap semiconductors, using chemically pure zinc oxide and its iron(III) ion-modified heterostructures as examples. The material under investigation was obtained through ultrasonic dispersion of chemically pure zinc oxide in a solution of iron(III) salt. The metal oxide, in the form of a crystalline substance, contains a doping level of iron at 0.24 % by weight of the cationic component. The influence of particle size on the adsorption capacity of the material was investigated. The particle size of the initial zinc oxide was determined using sedimentation analysis. The study of photocatalytic activity was conducted based on model systems, where the degradable substance was the azo dye methyl orange, and the photoactive substrate was the ZnO/Fe heterostructured material. The unmodified zinc oxide served as a comparison sample. Natural and artificial radiation sources with various spectral characteristics ($\lambda=365$ nm, $\lambda=254$ nm) were used for photo-initiating the reaction.

Sedimentation analysis of the composite material allowed for the determination of the presence of micro-sized particles (10^{-6}). Additionally, laser diffraction studies showed that the modified ZnO/Fe material has a particle size nearly 18 times smaller than that of the initial ZnO. Prolonged ultrasonic dispersion of the ZnO sample in the iron(III) salt solution led to a reduction in particle size but did not affect its adsorption capacity. ultraviolet-visible spectroscopy revealed that the ZnO/Fe heterostructural material is an active photocatalyst when exposed to light in the range of 250–650 nm, exhibiting the highest photocatalytic activity in the range of 254–380 nm. It was found that the longer the system is exposed to radiation, the more effective the dye degradation process becomes. The maximum degree of photodegradation was achieved after one hour of exposure of the modified metal oxide and methyl orange system to radiation at $\lambda=254$ nm, with the parameter value reaching 18 % without accounting for adsorption.

Keywords: adsorption, zinc oxide, doping, photocatalysis.

References

1. Vieno N. M., Härkki H., Tuhkanen T. and Kronberg L. Occurrence of Pharmaceuticals in River Water and Their Elimination in a Pilot-Scale Drinking Water Treatment Plant, *Environ. Sci. Technol.*, **41**(14), 5077 (2007).
2. Chuanxi Y. Maijin guang cuihua damen, qing cong zhe shi pian zongshu kaishi [To enter the door of photocatalysis, please start with these ten reviews]. *Cailiaoniu*. 2018. (in Chinese) – available at: <http://www.cailiaoniu.com/142963.html>
3. Qiao R., Yin Q., Zhu L., Wu W., Li Mi. and Tong G. (2018). *A kind of Zinc oxide-base composite photocatalyst nano material and preparation method thereof*. Chinese Patent № CN103831093A. Hubei Wuhan Yongjia Patent Agency Co., Ltd., filed March 6, 2014, and issued April 6, 2014.