

Синтез нанопорошка ZnO при горении геля «нитрат цинка-глицин» и оценка его фотокаталитической активности в разложении фенола

А.П. Амосов^{1,}, В.А. Новиков¹, Е.М. Качкин¹, Н.А. Крюков¹, А.А. Титов¹,
И.М. Соснин², Д.Л. Мерсон²*

¹*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*

²*Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия*

**egundor@yandex.ru*

Аннотация. Рассмотрены закономерности процесса синтеза высокодисперсного порошка оксида цинка при горении геля из смеси реагентов: окислителя нитрата цинка и восстановителя (топлива) глицина. Гель образовывался как из водного раствора реагентов при испарении растворителя, так и из смеси исходных сухих реагентов при их увлажнении за счет гигроскопичности из окружающего воздуха. Определялись виды и характеристики горения в зависимости от соотношения топлива и окислителя, объема смесей реагентов и скорости их нагрева. Исследовались фазовый и химический составы, а также структура продукта горения, влияние на них обжига в окислительной воздушной среде. Определялся гранулометрический состав и ширина запрещенной зоны порошкообразного продукта, его фотокаталитическая активность в разложении фенола в водном растворе под действием ультрафиолетового излучения.

Ключевые слова: синтез, ZnO, порошок, гель, нитрат цинка, глицин, продукт горения, состав, структура, фотокатализ, разложение фенола.

1. Введение

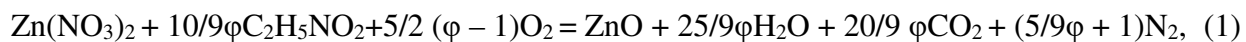
Нанопорошок оксида цинка ZnO проявляет существенную фотокаталитическую активность при разложении органических загрязнителей воды, в том числе такого токсичного загрязнителя как фенол C_6H_5OH , под действием ультрафиолетового излучения и видимого света без образования вторичных токсичных продуктов [1]. Существующие растворные и газофазные методы синтеза наноматериалов на основе ZnO сложны, реализуются на дорогом оборудовании, энергоемки, малопроизводительны, что препятствует организации на их основе промышленного производства наноструктурных фотокатализаторов ZnO для очистки сточных вод. Заметно отличается от этих методов своей простотой, энергосбережением и высокой производительностью появившийся сравнительно недавно процесс растворного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Р) оксидов в режиме горения, что делает его привлекательным для создания технологий промышленного производства различных сравнительно недорогих оксидных наноматериалов разнообразного применения [2]. Метод растворного СВС основан на горении геля из смеси растворенных, чаще всего в воде, реагентов сильно экзотермических окислительно-восстановительных реакций (СВС-Р) или на горении геля из смеси сухих реагентов (СВС-гель) при их увлажнении за счет гигроскопичности из воздуха. Известны некоторые результаты исследований возможности получения ZnO при горении гелей, но они недостаточно подробно описывают процесс и продукты горения, что затрудняет их выбор для обоснованного практического применения [3–5].

Цель настоящей работы заключается в подробном исследовании процесса и продуктов горения при синтезе нанопорошка ZnO из растворов и гелей таких распространенных реагентов как окислитель нитрат цинка $Zn(NO_3)_2$ и восстановитель (топливо) глицин $C_2H_5NO_2$, а также впервые в исследовании применения синтезированного методом растворного СВС нанопорошка ZnO для фотокаталитического разложения фенола.

2. Материалы и методы исследования

При проведении экспериментальных исследований в качестве реагентов использовались такие материалы как нитрат цинка 6-водный $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выпускаемый по ГОСТ 5106-77, марки чда; глицин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (ГОСТ 5860-75, чда); вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72); фенол синтетический технический (ГОСТ 23519-93, хч).

Уравнение реакции синтеза ZnO с использованием выбранных реагентов составляется из расчета окислительных и восстановительных валентностей реагентов и имеет вид [7, 9, 10]:



где безразмерный критерий φ характеризует молярное соотношение топлива и окислителя: при $\varphi < 1$ из смеси реагентов выделяется избыточный кислород, а при $\varphi > 1$, наоборот, потребляется недостающий для полного окисления элементов кислород из окружающей газовой среды в процессе синтеза при горении геля реагентов. Экспериментальное исследование процесса и продуктов горения проводилось при изменении значений критерия φ в диапазоне $0.25 \leq \varphi \leq 3$ с шагом 0.25.

Нагрев смесей реагентов проводился в металлическом сосуде с плоским дном на электрической плитке с использованием трех возможных средних температур контактной металлической поверхности электрической плитки $T_n = 250, 350$ и 460 °С. При исследовании метода СВС-Р использовались для нагрева четыре возможных объема насыщенных водных растворов смесей реагентов $V = 25, 50, 75$ и 100 мл, имеющие соответственно толщины $h = 6.5, 11, 14$ и 18 мм по высоте плоского слоя раствора. При исследовании метода СВС-гель использовались массы смесей сухих реагентов, соответствующие массам смесей реагентов в насыщенном водном растворе объемом 25 мл при соответствующем значении φ .

Нагрев раствора или геля приводил к самопроизвольному началу химической реакции с интенсивным тепло- и газовыделением (самовоспламенению), завершающимся горением различного вида: 1) беспламенным горением без образования светящихся зон, 2) тлением с образованием очаговых и фронтальных светящихся зон, 3) объемным горением с образованием пламени. Интенсивное горение могло приводить к выбросу из сосуда реагирующей смеси и продуктов горения, так что в сосуде оставалась только часть продуктов горения. В связи с этим вычислялся коэффициент сохранения массы продукта K_m как отношение массы продукта горения, оставшегося в реакционном сосуде после проведения эксперимента, к теоретической массе продукта, рассчитанной по уравнению реакции. Наряду с установлением вида горения и расчетом коэффициента K_m определялись временные характеристики горения: 1) время задержки начала горения (воспламенения) t_0 от начала нагрева, 2) длительность горения t_2 .

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных продуктов горения проводился на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA фирмы «Thermo Fisher Scientific», микроструктура и элементный химический состав исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6390A фирмы «Jeol» с приставкой микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) JSM-2200, размер областей когерентного рассеивания (ОКР) оценивался по методу Селякова – Шерера. Измерение величины ширины запрещенной зоны порошков оксида цинка осуществлялось при помощи спектрофотометра UV-2600 UV-Vis фирмы «Shimadzu» оснащенного интегрирующей сферой ISP-2600Plus этой же фирмы. Распределение частиц порошка по размерам (гранулометрический состав) определялся методом лазерной дифракции водных суспензий при помощи анализатора Sald-2300 фирмы «Shimadzu».

Исследование фотокаталитической активности синтезированного ZnO осуществлялось в операции разложения фенола, растворенного в 100 мл воды в концентрации 1 мг/л. Частицы

ZnO диспергировались в растворе в количестве 1 г/л при помощи ультразвуковой ванны УЗВ-2,8 фирмы «Сапфир». Процесс фотокаталитического разложения протекал при постоянном помешивании раствора под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны 365 нм на установке Lab 365 nm BLB TL-D 18W фирмы «Philips». Концентрация фенола, растворенного в воде, определялась путем регистрации характерного флуоресцентного пика методом спектрофлуориметрии на приборе RF-6000 фирмы «Shimadzu».

3. Результаты и обсуждение

Экспериментальное исследование при нагреве сосуда с водным раствором реагентов при $h = 6.5$ мм и $T_n = 850$ °С показало, что, после выкипания воды и образования геля в среднем за 8 минут, реакция при $0.5 \leq \varphi \leq 1.5$ проходит в режиме быстрого (≤ 3 секунд) объемного горения с пламенем и резким, почти полным выбросом продуктов реакции молочного цвета (Рис.1).

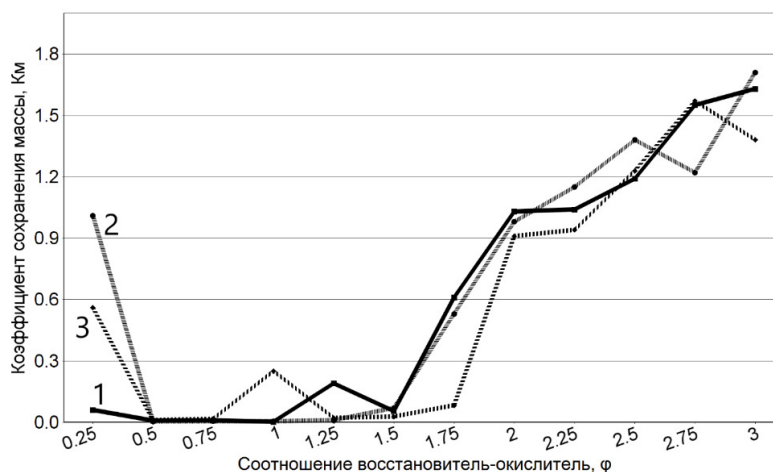


Рис.1. Зависимость $K_m(\varphi)$ для процесса СВС-Р.

Представленная на этом рисунке зависимость $K_m(\varphi)$ для процесса СВС-Р получена в результате трех опытов для каждого значения критерия φ . Цифры при линиях обозначают номера опытов, и видно, что полученные значения характеристик горения в трех опытах для одного и того же значения критерия φ могут значительно отличаться между собой, то есть обладают большим разбросом. При уменьшенном содержании топлива $\varphi = 0.25$ реакция идет уже в беспламенном режиме с бурным выделением дыма в течение 2–5 секунд и частичным выбросом продукта светло-салатового цвета. При $\varphi > 1.5$ вид горения и продукта опять меняются. Происходит переход к синтезу в режиме все более медленного тления (в среднем до 3 мин) при увеличении φ , цвет рыхлого продукта меняется от серого с примесью белого (белый – цвет чистого ZnO) до черного с примесью белого, и целиком черного при $\varphi = 2.5$ и более, а коэффициент сохранения массы продукта K_m при $\varphi > 2$ даже становится больше единицы. Такие изменения цвета и массы продукта объясняются тем, что при $\varphi > 1.5$ смесь реагентов является топливо-богатой и ей не хватает внутреннего кислорода в смеси и внешнего кислорода из окружающего воздуха для полного окисления углерода в топливе и удаления его из продукта горения в виде CO_2 . Для практического применения больше всего подходит значение $\varphi = 2$, при котором нет взрывного горения с выбросом продукта из сосуда, интенсивное тление примерно за 8 секунд приводит к образованию легко разрушимого порошка с его сохранением в сосуде. В связи с этим и ограниченным объемом статьи далее приводятся результаты исследований только для $\varphi = 2$.

Время задержки воспламенения t_e от начала нагрева до начала реакции горения слабо зависит от величины критерия ϕ , составляя в среднем 8 мин. Но величина t_e существенно возрастает при увеличении толщины слоя раствора ($t_e = 16.8$ мин при $h = 11$ мм, $\phi = 1$) и уменьшении температуры нагревающей поверхности ($t_e = 11.8$ и 32.5 мин при $T_n = 500$ и 150 °С, $\phi = 1$). Время горения t_z увеличивается пропорционально толщине слоя раствора и массе образовавшегося геля, но практически не зависит от температуры нагревающей поверхности. В то же время вид горения, а также вид и консистенция синтезированного порошка ZnO в процессе СВС-Р слабо зависят от толщины слоя раствора h и температуры поверхности T_n .

В случае процесса СВС-гель при использовании исходных сухих смесей реагентов горение начинается значительно быстрее (в среднем за 1.5 мин), чем в случае растворенных реагентов (в среднем 8 мин), так как в последнем случае много времени тратится на нагрев раствора до кипения воды и на выкипание воды до образования геля. Остальные характеристики горения, вид горения, вид и консистенция синтезированного продукта ZnO остаются близкими к аналогичным характеристикам процесса и продукта СВС-Р.

Фазовый состав продукта СВС-Р для критерия $\phi = 2$ при $h = 6.5$ мм и $T_n = 850$ °С представлен на Рис.2.

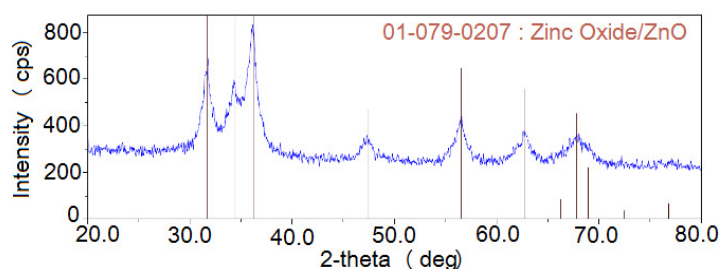


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма продукта СВС-Р.

Видно, что продукт синтеза состоит только из одной фазы оксида цинка. Пики ZnO с широкой нижней частью показывают наличие мелких кристаллических частиц (средний размер кристаллитов, найденный по формуле Шерера, составляет 6 нм), а плавный переход от уровня основного фона к уровню пиков свидетельствует о наличии аморфной составляющей в продуктах синтеза. Это подтверждается структурой синтезированного продукта в виде застывшей аморфной пенообразной массы с большим количеством пор разного диаметра и агломератами мелких наноразмерных и субмикронных частиц (Рис.3).

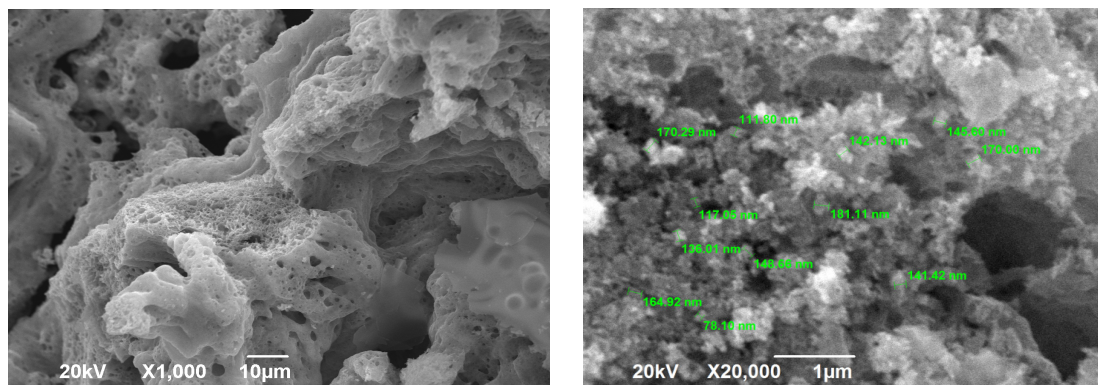


Рис. 3. Микроструктура продукта СВС-Р.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа локального элементного состава порошка в четырех точках аморфной части показывают следующее содержание углерода (масс.%): 8.05; 13.03; 9.70; 3.19 (среднее значение 8.5 %) и подтверждают наличие остатков несгоревшего топлива в аморфной части продукта горения. Очевидно, загрязнение целевого оксида цинка большим содержанием углерода в продукте горения может быть устранено обжигом (прокалкой) этого продукта в окислительной воздушной атмосфере [3, 5]. Продукт СВС-Р был подвергнут обжигу в течение 2 часов при температуре 650 °С, часто используемой в исследованиях нанопорошков ZnO [5]. Рентгеновская дифрактограмма обожженного продукта представлены на Рис.4.

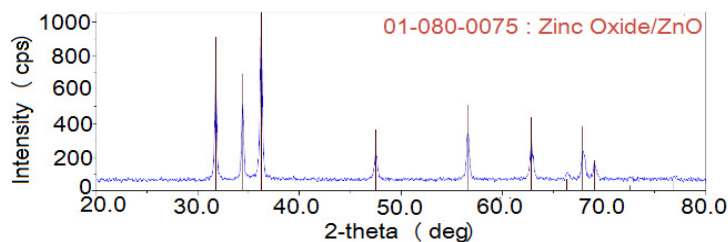


Рис.4. Рентгеновская дифрактограмма продукта СВС-Р после обжига.

После обжига дифрактограмма состоит из высоких узких пиков относительно основного фона, указывающие на наличие хорошо сформированной кристаллической структуры у полученного в результате синтеза оксида цинка со средним размер кристаллитов 44 нм. Локальное содержание углерода в трех точках продукта после обжига составило (масс.%): 0.64; 0.55; 0.81 (среднее значение 0.67%), то есть существенно сократилось по сравнению с содержанием углерода (среднее значение 8.5 масс.%) в продукте до обжига. В микроструктуре продукта произошел переход от структуры, застывшей оплавленной аморфной пены, к более однородной структуре порошковой пористой массы из агломератов четко выраженных кристаллических наноразмерных и субмикронных частиц (рис.5).

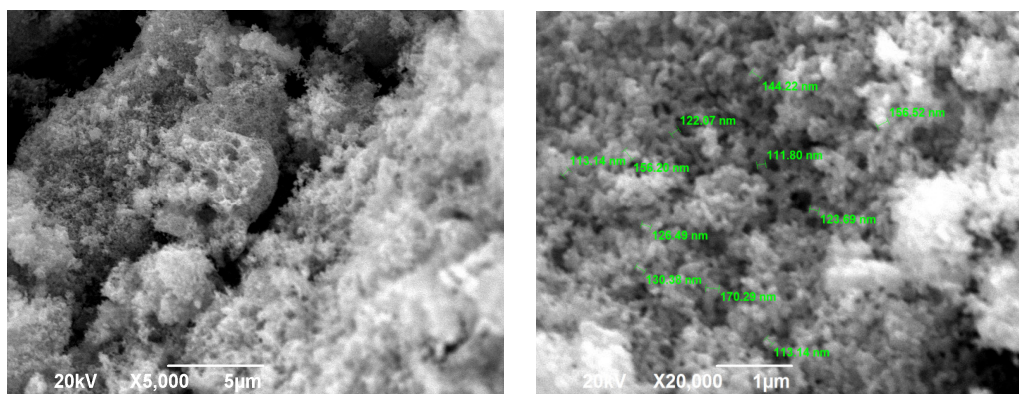


Рис.5. Микроструктура продукта СВС-Р после обжига.

Исследование методом лазерной дифракции водной суспензии гранулометрического состава порошковой массы продукта СВС-Р показало, что частицы в водной суспензии представляют собой прочные спеченные пористые агломераты размером от 0.8 до 110 мкм ($D_{50} = 19.76$ мкм) из наноразмерных и субмикронных частиц ZnO, которые не разделяются ультразвуковой обработкой в воде.

Измерение ширины запрещенной зоны синтезированного методом СВС-Р порошка ZnO в зависимости от длительности обжига от 0 до 9 часов при 650 °С дает результаты от 3.244 до

3.290 эВ. Результаты экспериментального исследования разложения фенола в растворе воды с частицами порошка ZnO под действием облучения ультрафиолетовой лампы с энергией фотона 3.370 эВ представлены на Рис.6, где цифры у линий обозначает длительность обжига использованного порошка ZnO, а цифра 0 – порошок ZnO, не подвергнутый обжигу.

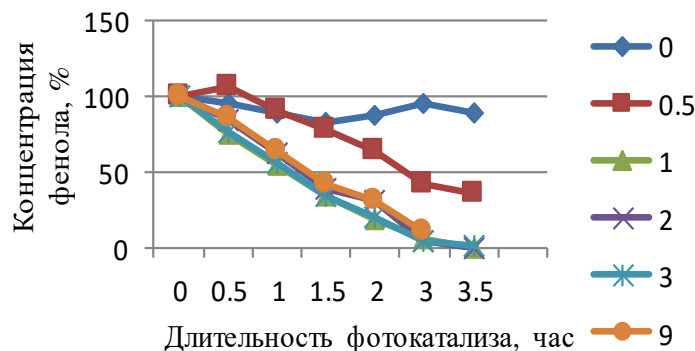


Рис.6. Фотокаталитическая активность порошка ZnO в разложении фенола после различной длительности обжига порошка (цифры у обозначений линий, час).

Видно, что обжиг существенно увеличивает фотокаталитическую активность синтезированного порошка ZnO, и наибольшая активность наблюдается у порошка после обжига длительностью 1 и 3 часа, что приводит к практически полному разложению фенола под действием ультрафиолетового облучения менее, чем за 4 часа.

4. Заключение

Горение геля из смеси нитрата цинка и глицина с последующим обжигом продукта горения приводит к синтезу высокодисперсного наноразмерного и субмикронного порошка оксида цинка в виде спеченных пористых агломератов со средним размером около 20 мкм, который обладает высокой фотокаталитической активностью в разложении водного раствора фенола под действием ультрафиолетового излучения.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-29-00287).

5. Список литературы

- [1] Ong Ch.B., Ng L.Yo., Mohammad A.W., *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **81**, 536, 2018; doi: 10.1016/j.rser.2017.08.020
- [2] Varma A., Mukasyan A., Rogachev A., Manukyan K., *Chem. Rev.*, **116**, 14493, 2016; doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00279
- [3] Riahi-Noori N., Sarraf-Mamoory R., Alizadeh P., *J. Ceram. Proc. Res.*, **9**(3), 246, 2008; <http://www.jcpr.or.kr/journal/download/pdf/518>
- [4] Hwang Ch.-Ch., Wu Ts.Yu., *Mater. Sci. Eng. B*, **111**, 197, 2004; doi: 10.1016/j.mseb.2004.04.021
- [5] Zak A.K., Abrishami M.E., Majid W.H.A., Yousefi R., Hosseini S.M., *Ceram. Int.*, **37**, 393, 2011; doi: 10.1016/j.ceramint.2010.08.017