

04.1

Активность микроструктур ZnO, синтезированных с использованием микроволновой плазмы, в процессах фотодегradации 2,4-динитрофенола

© С.Н. Антипов¹, А.Э. Муслимов², А.А. Ульянкина³, А.Д. Царенко³, М.Х. Гаджиев¹,
А.С. Лавриков², А.С. Тюфтяев¹

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

³ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия
E-mail: antipov@ihed.ras.ru

Поступило в Редакцию 18 июля 2023 г.

В окончательной редакции 14 августа 2023 г.

Принято к публикации 23 августа 2023 г.

Изучена активность азотсодержащих структур ZnO, синтезированных с использованием микроволновой азотной плазмы атмосферного давления, в процессах фотодегradации 2,4-динитрофенола при воздействии солнечного света. Показано, что в процессе плазменной обработки микрочастиц цинка формируются структуры ZnO различной микроморфологии размером от сотен нанометров до нескольких микрометров. Продемонстрирована высокая фотоактивность (константа скорости 0.036 min^{-1}) синтезированных структур ZnO в процессе фотодегradации 2,4-динитрофенола при воздействии солнечного излучения. Фотоактивные структуры ZnO, синтезируемые с использованием микроволновой азотной плазмы, могут найти применение в процессах минерализации токсичных органических соединений.

Ключевые слова: фотокаталитическая активность, динитрофенол, микроволновая плазма, оксид цинка, солнечное излучение.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.20.56339.19688

Одними из наиболее опасных для окружающей среды загрязнителей являются фенол и его производные (класс опасности II). Фенолсодержащие вещества образуются при переработке нефтепродуктов, производстве лакокрасочной и фармацевтической продукции. Фенолсодержащие вещества относятся к трудноокисляемым соединениям, которые обладают токсическими, канцерогенными и мутагенными свойствами. Традиционные методы очистки сточных вод от органических загрязнений включают главным образом биологическую очистку и ряд физико-химических методов, таких как адсорбция, ионный обмен и обратный осмос. К недостаткам этих методов можно отнести недеструктивный характер очистки, высокие энергозатраты и эксплуатационные расходы, низкую эффективность и образование большого количества отходов в виде шлама [1]. В последние годы активно развиваются экологически безопасные и энергоэффективные усовершенствованные окислительные технологии, среди которых важное место занимает фотокатализ [2,3] — увеличение скорости химических реакций под действием веществ-катализаторов, активирующихся при облучении квантом света. Важным преимуществом фотокатализа является возможность окисления при относительно низких концентрациях загрязняющих веществ [4], что важно при минерализации токсичных органических загрязнителей с низкой предельно допустимой концентрацией. Очевидно, солнце служит неиссякаемым источником энергии, поэтому поиск ма-

териалов, проявляющих высокую фотокаталитическую активность при воздействии солнечного излучения, является весьма актуальной задачей.

В последние годы ведутся активные исследования фотокатализаторов на основе оксида цинка (ZnO) [5,6]. Предварительные исследования продемонстрировали эффективность применения микротетрапедов ZnO, полученных методом карботермального синтеза, в реакции фотокаталитической дегradации антибиотика ципрофлоксацина под действием УФ-света [7]. Для решения задач фотокаталитической очистки сточных вод требуется промышленное производство тетрапедов ZnO, что при использовании метода карботермального синтеза сложно реализовать. В связи с этим весьма актуально развитие высокопроизводительных методов синтеза оксидных микроструктур. К таким методам благодаря их энергоэффективности относятся плазменные методы синтеза [8] при воздействии газоразрядной плазмы. Большой интерес представляет микроволновый (СВЧ) разряд атмосферного давления, обладающий гораздо более высокой плотностью зарядов и, как следствие, большей реакционной способностью по сравнению с другими разрядами при той же мощности. Отметим также, что в некоторых видах разрядов атмосферного давления (коронный, искровой и дуговой) плазма „загрязняется“ материалом внутренних разрядных электродов. Избежать этого можно при вложении энергии в СВЧ-разряд, возбуждаемый в разрядных камерах (например, ди-

электрических трубках) в отсутствие прямого контакта с металлическими электродами. Это свойство имеет принципиальное значение для создания плазмы высокой чистоты. Для разрабатываемых технологий плазменного синтеза в качестве буферного плазмообразующего газа можно использовать азот, что предполагает возможность нитридации формирующихся структур оксида цинка. В работе [6] показано, что азотное легирование значительно повышает фоточувствительность ZnO при воздействии солнечного излучения.

В настоящей работе изучена активность микроструктур ZnO, синтезированных с использованием микроволновой азотной плазмы, в процессах фотодеградации 2,4-динитрофенола при воздействии солнечного света.

Для генерации микроволновой плазмы и синтеза микроструктур ZnO в ней использовался СВЧ-плазмотрон волноводного типа с водяной нагрузкой и подстроечным поршнем на конце волноводного тракта. Устройство и принцип работы такого плазмотрона подробно рассмотрены в работах [9–11]. Здесь приведем лишь его краткое описание. СВЧ-плазмотрон работает на базе типового маломощного магнетрона с частотой 2.45 GHz и позволяет создавать СВЧ-разряды атмосферного давления на волне H_{10} при вкладываемой мощности ~ 1 kW. Для этого нормально к широкой стенке прямоугольного волновода размещалась кварцевая трубка с внутренним диаметром 3 см, в которой при воздействии СВЧ-энергии на газовую среду возбуждался объемный стационарный разряд. В качестве плазмообразующего газа использовался азот высокой чистоты (99.998%), который вводился в трубку при расходе $\sim 1\text{--}10$ l/min. Из результатов спектральной диагностики плазмы СВЧ-разряда в азоте при атмосферном давлении, полученных для сходных условий эксперимента, известно, что температура газа T_g на оси разрядной трубки составляет $\cong 5000\text{--}6000$ K, а концентрация и температура электронов в плазме равны $n_e \sim 10^{13}$ cm $^{-3}$ и $T_e \sim 1$ eV соответственно [12,13]. Порошок цинка с размером частиц 30–40 μ m засыпался в разрядную трубку со стороны подачи газа и вместе с ним проходил через область СВЧ-разряда внутри волновода. Далее частицы обработанного порошка цинка собирались через открытый конец разрядной трубки в кварцевый сосуд.

Микроскопические исследования проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 200. Микроскоп оснащен энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором (ЭРМ).

Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре ARL X'TRA ThermoFisher с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (1.5405 Å). Для исследования фотокаталитической активности синтезированных материалов порошок ZnO (25 mg) помещали в водный раствор 2,4-динитрофенола (ДНФ) объемом 50 ml с концентрацией 5 mg/l, перемешивали в темноте в течение 30 min, затем облучали суспензию светом при постоянном перемешивании. В качестве источника света использовался симулятор солнечного излучения (ксеноновая лампа,



Рис. 1. Демонстрация процесса синтеза микроструктур ZnO в эксперименте с использованием микроволновой плазмы.

100 mW/cm 2). Концентрацию ДНФ определяли спектрофотометрически по максимуму поглощения при 358 nm (спектрофотометр Shimadzu UV-1800).

На рис. 1 продемонстрирован процесс синтеза структур окисленного цинка в эксперименте с использованием микроволновой плазмы. По данным электронной микроскопии (рис. 2, *a*) в процессе синтеза формируется морфологически неоднородный кристаллический осадок. Среди отдельных элементов осадка можно наблюдать тетраподы, гексагональные стержни. Размеры структур составляли от сотен нанометров до нескольких микрометров. По данным ЭРМ (см. таблицу) в составе порошка кроме основных компонентов (цинка и кислорода) содержался азот (атомарная доля порядка 4%), что подтверждает нитридизацию осадка. Дифракционные отражения на спектре рентгеновской дифракции микроструктур окисленного цинка (рис. 2, *b*) соответствуют гексагональной (вюрцитной) фазе ZnO (JCPDS card No 36-1451). Наиболее интенсивные отражения наблюдаются при 31.68, 34.35 и 36.16°, что соответствует отражениям от плоскостей (100), (002) и (101) ZnO с небольшим смещением в сторону меньших углов. Смещение может быть связано с увеличением параметра решетки ZnO из-за частичного замещения кислорода азотом. Поскольку радиус атома азота (1.46 Å) больше, чем атома кислорода (1.38 Å), замена O на N в решетке ZnO может приводить к ее деформации. Наблюдающееся по данным ЭРМ (см. таблицу) избыточное сверх стехиометрии содержание кислорода, по-видимому, связано со

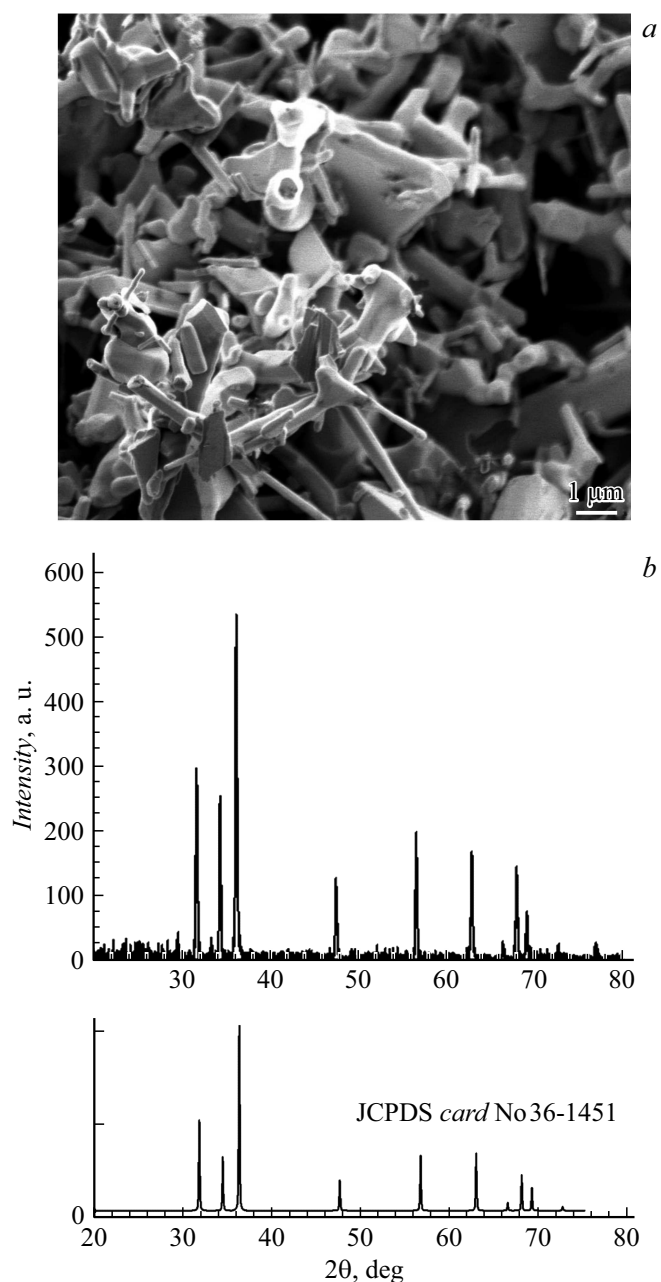


Рис. 2. Микроскопическое изображение (*a*) и картина рентгеновской дифракции микроструктур ZnO (*b*).

Элементный состав (атомарный) микроструктур ZnO по данным ЭРМ

Элемент	Количество, %
Zn	27.56
O	68.32
N	4.12

способностью приповерхностных слоев ZnO абсорбировать кислород и водяные пары.

Температуры плавления и испарения объемного цинка составляют 419.5 и 907°C, соответственно. При уменьшении размеров частиц изменяются их термодинамические характеристики, уменьшаются температуры плавления и испарения. В условиях СВЧ-разряда температура газа без частиц составляет около 5000–6000 К. В отсутствие активных газов частицы цинка в плазме должны были претерпевать несколько фазовых переходов и из твердых частиц через стадию плавления испаряться в объем плазмы. Однако следует иметь в виду присутствие в разрядном промежутке активного молекулярного и атомарного азота в ионизованном состоянии. Кроме того, в разрядный промежуток с открытого конца кварцевой трубки подсасывается кислород, который благодаря высокой температуре электронов плазмы может перейти в ионизованное состояние. Концентрация и степень ионизации кислорода неоднородны: концентрация кислорода увеличивается при приближении к выходному отверстию, а степень ионизации уменьшается при удалении в периферическую область плазмы. Можно предположить, что на первоначальном этапе на поверхности микрочастиц цинка формируются метастабильные фазы нитридов цинка. Далее вследствие более высокой активности кислорода происходит преимущественное замещение с поверхности вглубь атомов азота кислородом с образованием оксида цинка. Этим объясняется присутствие азота в синтезированных структурах ZnO. В работе [14] показано, что присутствие оксидной пленки позволяет проводить полное окисление частиц даже при температурах, больших температуры плавления цинка: диффузия кислорода через разрастающийся оксидный слой, ограничивающий жидкий цинк в центральной части частиц. Тем не менее это не объясняет появление сравнительного множества малых структур ZnO с разнообразной морфологией. В процессах синтеза структур ZnO определяющую роль играют пары цинка. Например, для формирования острых структур ZnO на завершающем этапе снижают концентрацию паров цинка в приростной зоне. Энтальпия образования ZnO порядка -350 кДж/моль, и при окислении цинка выделяется энергия, которая дополнительно разогревает плазму. Таким образом, в отдельных участках плазмы могут возникать условия для испарения металлического цинка и формирования зародышей ZnO. Размеры структур ZnO, синтезированных с использованием микроволновой азотной плазмы, много меньше исходных микрочастиц цинка. Можно сделать вывод, что на первоначальных этапах (после попадания микрочастиц цинка в плазму) основными процессами являются не нитридизация и окисление цинка, а испарение микрочастиц цинка. В дальнейшем процессы эволюции паров цинка протекают с учетом локальных термодинамических параметров и состава плазмы.

На рис. 3,*a* представлены спектры поглощения 2,4-динитрофенола в зависимости от времени облучения в присутствии синтезированного ZnO в качестве фотокатализатора. Полученные спектры свидетельствуют о

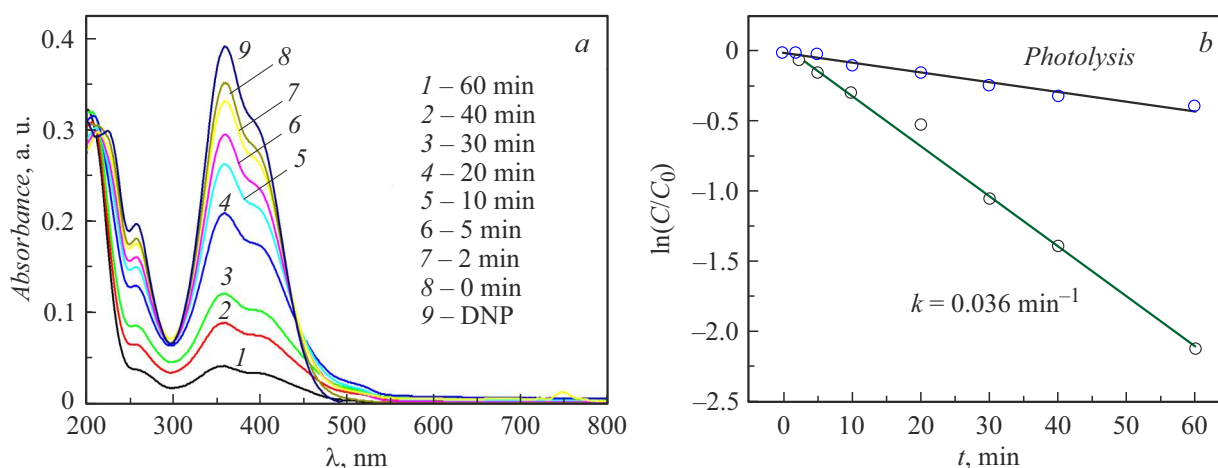


Рис. 3. Спектры поглощения 2,4-динитрофенола в процессе его фотолиза и фотодеградации под действием солнечного света (100 mW/cm^2) (a) и определение константы скорости реакции k (b) в присутствии ZnO. C — концентрация ДНФ в момент времени t от начала облучения УФ-светом, C_0 — исходная концентрация ДНФ (5 mg/l).

значительном уменьшении концентрации ДНФ в результате его фотодеградации. Константа скорости фотодеградации ДНФ была рассчитана по углу наклона линеаризованной кинетической кривой $\ln(C/C_0)-t$ (рис. 3, b) с использованием модели Ленгмюра–Хиншельвуда [15] и составила 0.036 min^{-1} . Фотоактивность структур ZnO, синтезированных с использованием микроволновой азотной плазмы, при солнечном облучении соизмерима с фотоактивностью композитных наночастиц в аналогичном процессе деградации 2,4-динитрофенола [16].

В работе изучена активность азотсодержащих структур ZnO, синтезированных с использованием микроволновой азотной плазмы атмосферного давления, в процессах фотодеградации 2,4-динитрофенола при воздействии солнечного света. Показано, что в процессе плазменной обработки микрочастиц цинка формируются структуры ZnO, легированные азотом, размером от сотен нанометров до нескольких микрометров различной микроморфологии. По всей видимости, основным процессом является первичное испарение в объеме плазменного разряда микрочастиц цинка, из паров которого в дальнейшем формируются структуры ZnO. Продемонстрирована высокая фотоактивность (константа скорости 0.036 min^{-1}) синтезированных структур ZnO в процессе фотодеградации 2,4-динитрофенола при воздействии солнечного излучения.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзаданий ОИВТ РАН в части синтеза образцов, ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в части структурно-морфологических исследований образцов, ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова (шифр „FENN-2021-0008“) в части исследования фотокаталитических свойств.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Bibi, Sh. Bibi, M. Abu-Dieyeh, M.A. Al-Ghouti, J. Clean Prod., **417**, 137810 (2023). DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.137810
- [2] S. Shurbaji, P.T. Huong, T.M. Altahtamouni, Catalysts, **11** (4), 437 (2021). DOI: 10.3390/catal11040437
- [3] G. Ren, H. Han, Y. Wang, S. Liu, J. Zhao, X. Meng, Z. Li, Nanomaterials, **11** (7), 1804 (2021). DOI: 10.3390/nano11071804
- [4] J.-M. Herrmann, Catalys. Today, **53** (1), 115 (1999). DOI: 10.1016/s0920-5861(99)00107-8
- [5] K.M. Mohamed, J.J. Benitto, J.J. Vijaya, M. Bououdina, Crystals, **13** (2), 329 (2023). DOI: 10.3390/cryst13020329
- [6] R. Kabir, M.A.K. Saifullah, A.Z. Ahmed, S.M. Masum, M.A.I. Molla, J. Compos. Sci., **4** (2), 49 (2020). DOI: 10.3390/jcs4020049
- [7] А.Э. Муслимов, А.Д. Царенко, А.С. Лавриков, А.А. Ульянкина, В.М. Каневский, Письма в ЖТФ, **49** (16), 8 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.16.55960.19577
- [8] M.A. Hanif, Y.S. Kim, S. Ameen, H.G. Kim, L.K. Kwac, Coatings, **12** (5), 579 (2022). DOI: 10.3390/coatings12050579
- [9] V.N. Tikhonov, S.N. Aleshin, I.A. Ivanov, A.V. Tikhonov, J. Phys.: Conf. Ser., **927** (1), 012067 (2017). DOI: 10.1088/1742-6596/927/1/012067
- [10] В.Н. Тихонов, И.А. Иванов, А.В. Тихонов, Прикладная физика, № 4, 123 (2018).
- [11] V.M. Chepelev, A.V. Chistolinov, M.A. Khromov, S.N. Antipov, M.K. Gadzhiev, J. Phys.: Conf. Ser., **1556** (1), 012091 (2020). DOI: 10.1088/1742-6596/1556/1/012091
- [12] Л.М. Балтин, В.М. Батенин, И.И. Девяткин, В.Р. Лебедева, Н.И. Цемко, Теплофизика высоких температур, **9** (6), 1105 (1971).

- [13] C.J. Chen, S.Z. Li, Plasma Sources Sci. Technol., **24** (3), 035017 (2015). DOI: 10.1088/0963-0252/24/3/035017
- [14] J.F. García, S. Sánchez, R. Metz, Oxid. Met., **69** (5-6), 317 (2008). DOI: 10.1007/s11085-008-9099-9
- [15] K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, Catal. Commun., **9** (1), 82 (2008). DOI: 10.1016/j.catcom.2007.05.019
- [16] H. Wang, H.-L. Wang, W.-F. Jiang, Z.-Q. Li, Water Res., **43** (1), 204 (2009). DOI: 10.1016/j.watres.2008.10.003