

УДК 546.05

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$

Немкова Д.И.¹, Кроликов А.Е.¹, Павликов А.Ю.¹, Сайкова С.В.^{1,2}, Пикурова Е.В.^{1,2}

¹Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

²Институт химии и химической технологии СО РАН

Diana.saykova@mail.ru

Аннотация.

В работе получены магнитные композиты $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ различного состава. Изучены физико-химические свойства синтезированных материалов. Исследована фотокаталитическая активность феррита никеля и композитов на его основе. Показано, что полученные магнитные материалы могут быть применены в качестве магнитного фотокатализатора для разложения органического красителя кристаллического фиолетового.

keywords: феррит никеля, композиты, оксид цинка.

Фотокатализ является одним из важнейших направлений в практическом приложении современной науки. Фотокатализаторы служат альтернативой общепринятым подходам очистки и очень эффективны благодаря протеканию реакции деградации органических веществ в мягких условиях до безвредных продуктов (CO_2 и H_2O), простоте аппаратного оформления и экономичности. Кроме того, такие катализаторы позволяют использовать один из самых доступных источников энергии - солнечный свет. К настоящему времени безусловным лидером в этой области остаются фотокатализаторы на основе диоксида титана и оксида цинка из-за их химической стабильности, подходящей ширины запрещенной зоны и достаточного времени жизни неравновесных электрон-дырочных пар. Однако существует проблема их отделения от обрабатываемой жидкости, особенно если они используются с целью увеличения площади поверхности реакции

в наноразмерном или высокодисперсном состоянии. Таким образом, поиск недорогих высокоэффективных, легко отделяющихся и пригодных для повторного использования фотокатализаторов всё еще остается важной проблемой. В недавних исследованиях [1-4] показано, что ферриты цветных металлов со структурой шпинели, такие как CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 и др. являются многообещающими магнитными катализаторами и которые легко отделить от очищенной воды после использования с помощью магнитного поля. К сожалению, несмотря на подходящую для фотокаталитических применений ширину запрещенной зоны ферритам свойственно быстрое время электрон – дырочной релаксации, что снижает их активность в фотореакциях [5]. Однако данная проблема решается получением гибридных наноструктур на основе ферритов. Например, магнитные композиты на основе наночастиц феррита никеля и оксида цинка.

Таблица 1 – Условия получения композитов NiFe₂O₄/ZnO

| № образца | K1 | K2 | K3 | K4 | K5 |
|--|-------|-------|-------|------|-------|
| Мольная доля (x) ZnO | 0,28 | 0,36 | 0,54 | 0,70 | 0,77 |
| m _{ZnO} , г | 0,058 | 0,082 | 0,142 | 0,22 | 0,271 |
| m _{NiFe₂O₄} , г | 0,442 | 0,418 | 0,358 | 0,28 | 0,229 |

Цель данной работы заключается в создании новых перспективных нанофотокатализаторов на основе NiFe₂O₄, функционализированного оксидом цинка.

Порошки феррита никеля и оксида цинка (таблица 1) гомогенизировали действием ультразвука и отжигали при 800 °С. Дифрактограммы полученных образцов приведены на рисунке 1. На дифрактограмме присутствуют мак-

симумы, соответствующие фазам замещенного феррита - Zn_{0.2}Ni_{0.8}Fe₂O₄ и оксида цинка, кроме того, видна небольшая примесь гематита.

Уточнение по Ритвельду показало, что в процессе высокотемпературной обработки часть цинка из оксида диффундирует в решетку обратной шпинели феррита никеля, замещая никель в октаэдрах MO₆, образуя замещенный

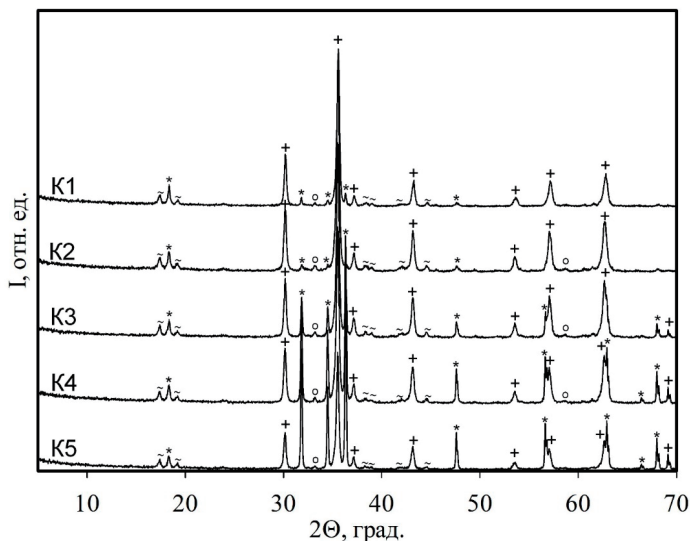


Рисунок 1 – Дифрактограммы композитов NiFe₂O₄/ZnO:
 + - Zn_{0.2}Ni_{0.8}Fe₂O₄, * - ZnO, o - Fe₂O₃,
 ~ - неидентифицируемые максимумы

Таблица 2 – Состав и параметры ячейки композита

| | NiFe ₂ O ₄ | K1 | K2 | K3 | K4 | K5 |
|--|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| a(NiFe ₂ O ₄), Å | 8,3570 | 8,3773 | 8,3916 | 8,3925 | 8,3917 | 8,3883 |
| 3σ | 0,0010 | 0,0019 | 0,0011 | 0,0012 | 0,0014 | 0,0018 |
| ω(Zn _x Ni _{1-x} Fe ₂ O ₄) | - | 91,4 | 93,1 | 72,5 | 50,4 | 37,7 |
| ω(ZnO) | - | 5,3 | 1,8 | 23,6 | 46,8 | 61,1 |
| ω(Fe ₂ O ₃) | - | 3,3 | 5,1 | 3,9 | 2,7 | 1,2 |

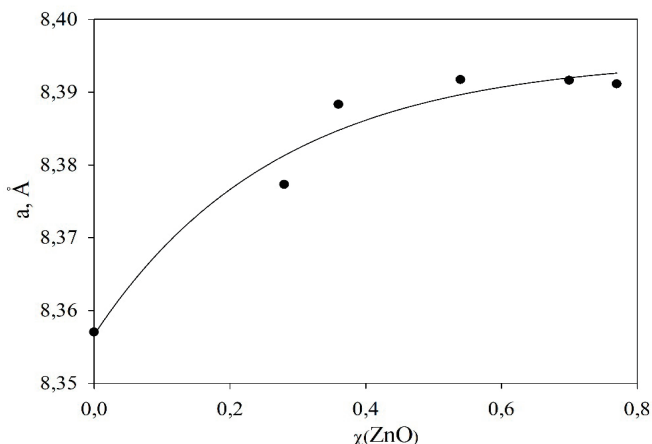


Рисунок 2 – Зависимость параметра решетки феррита никеля от мольной доли ZnO

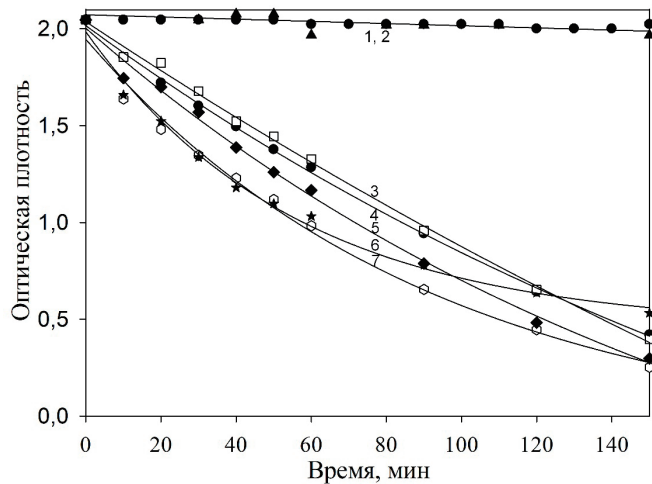


Рисунок 3 – Изменение оптической плотности кристаллического фиолетового ($\lambda_{\max} = 590 \text{ nm}$) в зависимости от длительности процесса фотокаталитического разложения: 1 – NiFe_2O_4 , 2 – ZnFe_2O_4 , 3 – образец K4, 4 – образец K3, 5 – образец K2, 6 – образец K5, 7 – образец K1

феррит $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Поскольку радиус цинка в октаэдрическом окружении (0,74 нм) несколько выше радиуса никеля (0,69 нм), внедрение цинка в решетку феррита никеля приводит к увеличению его ячейки (табл. 2). Дальнейшее увеличение количества ZnO в составе композита (χ более 0,36) не влияет на размер ячейки. На рисунке 2 показано изменение параметра ячейки (a) феррита в зависимости от доли оксида цинка в составе композита. Следует отметить, что несмотря на значительное содержание оксида цинка в образцах K4, K5, они, как и все остальные композиты, проявляют значительные магнитные свойства

и поэтому могут быть отделены от фотокаталитической системы путём магнитной сепарации (в поле постоянного магнита).

Фотокаталитическую активность ферритов никеля, цинка и магнитных композитов $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ исследовали на примере фотодеградации органического красителя – кристаллического фиолетового. Изменение оптической плотности кристаллического фиолетового при длине волны 590 нм в зависимости от длительности процесса фотокаталитического разложения приведены на рисунке 3.

Феррит никеля не показывает фотокаталитической активности, что может быть связано с характерной для него быстрой электронно-дырочной рекомбинацией. При добавлении оксида цинка вследствие электрохимического взаимодействия ZnO и NiFe₂O₄ время жизни и перенос фотогенерированных носителей заряда, что приводит к снижению количества рекомбинаций и увеличивает ширину запрещенной зоны. Погло-

щение в более широкой области спектра способствует процессу разложения органических красителей.

Работа выполнена при поддержке Красноярского краевого фонда науки (проект № 695 от 20.12.2022). Авторы выражают благодарность к.х.н. Семенову В.И. и д.х.н. Петровой Г.П. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

Список литературы

- 1 Эль-Сайяд Г.С. Достоинства фотокаталитического и антимикробного применения гамма-облученного Co_xNi_{1-x}Fe₂O₄/SiO₂/TiO₂; x=0,9 нанокомпозита для удаления пиридина и обеззараживания патогенных бактерий/грибков: применение для очистки сточных вод // Успехи РСК. - 2020. - Т. 10, №. 9. - С. 5241-5259.
- 2 Двуличанская Н.Н. Композиционные материалы. Физико-химические свойства: Учебное пособие. М: МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2008. - 48 с.
- 3 Марусин, Р.Л., Касаткина Н.К. Обзор свойств феррита бария и ферритов в частности // Молодые ученые-развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). - 2021. - №. 1. - С. 211-214.
- 4 Figueiredo W. T. Elucidating the electronic nature of the Strong Metal-Support Interaction (SMSI) effect. // K. F. Bernardi, D.R. Fabiano. - 2022. - №3. - 84 P.
- 5 Мурзабекова Э.Т. Фотокаталитические свойства наноразмерного оксида цинка, полученного с использованием суммарной энергии импульсной плазмы и энергии межфазной поверхности // Молодой ученый. - 2016. - № 20. С. - 13-19.

SYNTHESIS AND STUDY OF THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF NiFe₂O₄/ZnO MAGNETIC COMPOSITES

Nemkova D.I.¹, Krolikov A.E.¹, Pavlikov A.Y.¹, Pikurova E.V.^{1,2}, Saikova S.V.^{1,2}

¹Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

²ICCT SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

diana.saykova@mail.ru

In this work, NiFe₂O₄/ZnO magnetic composites of various compositions were obtained. The physicochemical properties of the synthesized materials have been studied. The photocatalytic activity of nickel ferrite and composites based on it has been studied. It is shown that the obtained magnetic materials can be used as a magnetic photocatalyst for the decomposition of the organic dye crystal violet.

keywords: nickel ferrite, composites, zinc oxide.

Photocatalysis is one of the most important directions in the practical application of modern science. Photocatalysts serve as an alternative to conventional purification approaches and are very effective due to the degradation of organic substances under mild conditions to harmless products (CO₂ and H₂O), simplicity of hardware design, and economy. Recent studies [1-4] have shown that ferrites of non-ferrous metals with a spinel structure, such as CuFe₂O₄, ZnFe₂O₄, NiFe₂O₄, CoFe₂O₄, etc., are promising magnetic catalysts and can be easily separated from purified water after use using a magnetic field. Unfortunately, despite the band gap suitable for photocatalytic applications, ferrites are characterized by a fast electron-hole relaxation time, which reduces their activity in photoreactions [5]. However, this problem is solved by obtaining hybrid nanostructures based on ferrites. For example, magnetic composites based on nanoparticles of nickel ferrite and zinc oxide.

The purpose of this work is to create new promising nanophotocatalysts based on NiFe₂O₄ functionalized with zinc oxide.

Nickelferriteandzincoxidepowderswere homogenized by ultrasound and annealed

at 800 °C. The diffraction pattern contains maxima corresponding to the phases of substituted ferrite - Zn_{0.2}Ni_{0.8}Fe₂O₄ and zinc oxide, in addition, a small admixture of hematite is visible. The Rietveld refinement showed that, during high-temperature treatment, part of the zinc from the oxide diffuses into the reverse spinel lattice of nickel ferrite, replacing nickel in the MO₆ octahedra, forming a substituted ferrite Zn_xNi_{1-x}Fe₂O₄. Since the radius of zinc in an octahedral environment (0.74 nm) is slightly higher than the radius of nickel (0.69 nm), the introduction of zinc into the nickel ferrite lattice leads to an increase in its cell. A further increase in the amount of ZnO in the composite (χ over 0.36) does not affect the cell size. All composites exhibit significant magnetic properties and therefore can be separated from the photocatalytic system by magnetic separation (in the field of a permanent magnet).

The photocatalytic activity of nickel and zinc ferrites and NiFe₂O₄/ZnO magnetic composites was studied using the photodegradation of an organic dye, crystal violet, as an example. Nickel ferrite does not show photocatalytic activity, which may be due to its characteristic fast electron-hole recombination. When zinc oxide is added,

due to the electrochemical interaction of ZnO and NiFe₂O₄, the lifetime and transfer of photogenerated charge carriers increase, which leads to a decrease in the number of recombinations and increases the band gap. Absorption in a wider region of the spectrum contributes to the decomposition of organic dyes.

Thus, nickel ferrite–zinc oxide composites were obtained in this work and their photocatalytic activity was studied using the photodegradation of the crystal violet dye as an example.

References

- 1 El Sayyad, G.S. Advantages of photocatalytic and antimicrobial application of gamma irradiated Co_xNi_{1-x}Fe₂O₄/SiO₂/TiO₂; x=0.9 nanocomposite for the removal of pyridine and disinfection of pathogenic bacteria/fungi: application for wastewater treatment // Uspekhi RSK. 2020. Vol. 10. No. 9. S. 5241-5259.
- 2 Dvulichanskaya, N.N. Composite materials. Physical and chemical properties: Textbook. M: MSTU im. N.E. Bauman, 2008. - 48 p.
- 3 Marusin, R.L., Kasatkina N.K. Overview of the properties of barium ferrite and ferrites in particular // Young Scientists for the Development of the National Technology Initiative (POISK). 2021. no. 1. S. 211-214.
- 4 Figueiredo W. T. Elucidating the electronic nature of the Strong Metal-Support Interaction (SMSI) effect. // K.F. Bernardi, D.R. Fabiano. 2022. №3. 84P.
- 5 Murzabekova, E. T. Photocatalytic properties of nanosized zinc oxide obtained using the total energy of pulsed plasma and the energy of the interfacial surface // Young scientist. 2016. No. 20. P. 13-19.