



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 66.097.3-039.672; 66.017; 546.05

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10645>

Влияние режима растворного горения на структуру, морфологию и размерно-чувствительные фотокаталитические свойства нанопорошков $MgFe_2O_4$

Л. А. Лебедев✉, М. И. Теневич, В. И. Попков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
Российской академии наук,
Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

Аннотация

Ферриты играют важную роль в ряде отраслей от магнитных керамических материалов до мультифункциональных каталитических и антимикробных материалов. Катализатору крайне важно иметь не только высокую активность, но и быть изготовленным из распространённых элементов с помощью энергоэффективных технологий, чтобы сделать его применимым для промышленного внедрения. Серию нанокристаллических порошков магнезиоферрита получили методом растворного горения при варьировании соотношения топливо/окислитель. Образцы исследовали с помощью методов рентгенофазового анализа, адсорбционно-структурного анализа, сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии диффузного отражения и испытали их активность в Фентоно-подобной фотокаталитической реакции. Были измерены температурно-временные профили реакции горения всех смесей. Результаты показывают сильную корреляцию между содержанием топлива и температурой, структурой и морфологией. Но, несмотря на меньшую удельную площадь поверхности и больший размер кристаллитов среди образцов серии, образец, синтезированный с избытком топлива, показал наиболее высокую степень адсорбции красителя и каталитическую активность.

Ключевые слова: фотокатализаторы, ферриты, шпинель, метод растворного горения, Фентон-подобный процесс

Благодарности: исследования методами порошковой рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии были выполнены на оборудовании Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Для цитирования: Лебедев Л. А., Теневич М. И., Попков В. И. Влияние режима растворного горения на структуру, морфологию и размерно-чувствительные фотокаталитические свойства нанопорошков $MgFe_2O_4$ *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 496–503. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10645>

For citation: Lebedev L. A., Tenevich M. I., Popkov V. I. The Effect of solution-combustion mode on the structure, morphology and size-sensitive photocatalytic performance of $MgFe_2O_4$ nanopowders. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 496–503. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10645>

✉ Лев А. Лебедев, e-mail: 1595lion@gmail.com

© Лебедев Л. А., Теневич М. И., Попков В. И., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В последние годы большое внимание привлекают фотокаталитические материалы, способствующие протеканию ряда химических процессов с использованием возобновляемого источника энергии — солнечного света. Например, этот тип катализаторов можно использовать для нескольких так называемых «зеленых процессов», от обработки сточных вод [1–3] и улавливания диоксида углерода [4–7] до производства водорода [7] и антибактериальной обработки [8, 9]. Существует широкий спектр материалов, которые можно использовать для этой цели, но для коммерческого применения более предпочтительными являются материалы, изготовленные из распространенных химических элементов.

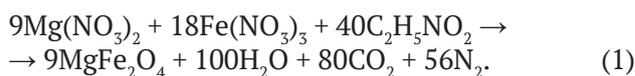
В этой исследовательской работе феррит-шпинель магния была выбрана из-за дешевизны исходных элементов и известной высокой фотокаталитической активности ферритов шпинелей [10]. Ферриты не только каталитически активны, но и обладают магнитными свойствами [11–17], что делает их многофункциональными и пригодными для легкого выделения из реакционной массы приложением внешнего магнитного поля.

Поверхностные свойства играют важную роль в любой гетерогенной каталитической реакции [18]. Таким образом, контроль над площадью поверхности, ее морфологией, химическим составом и некоторыми другими характеристиками определяет конечную эффективность любого каталитического материала. Для синтеза был выбран метод растворного горения из-за его короткого времени реакции и энергоэффективности [10, 12, 19–23].

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез нанопорошков

Для приготовления образцов был взят глицин ($C_2H_5NO_2$) в качестве топлива, его добавили в водный раствор нитратов магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) и железа ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), затем поместили реакционную смесь в стакан из кварцевого стекла и нагревали на электроплитке до полного испарения воды и дальнейшего возгорания смеси (воспламенение начинается в интервале температур 250–270 °C). Все использованные вещества соответствовали квалификации химически чистый и применялись без дополнительной очистки. Соотношения смесей рассчитывались, исходя из уравнения (1):



Стехиометрический фактор Φ пропорционален соотношению компонентов в уравнении, и для значения $\Phi = 1$ соотношение глицина к нитратным группам составляет 5/9; стехиометрический фактор менялся путём умножения количества глицина на соответствующее значение с сохранением постоянного количества нитратов.

2.2. Методы исследования

Измерения температуры проводились с помощью кварцевого стакана с массивом термопар К-типа диаметром 0.4 мм, запаянных в стеклянный капилляр диаметром 0.5 мм, присоединенных к АЦП-модулю E20-10 (Lcard) с частотой дискретизации 1000 с^{-1} . Миниатюрный размер термопары обеспечивает низкую термическую инерционность, а стеклянная оболочка предотвращает короткое замыкание и ее растворение в реакционной смеси. Рентгеновские дифрактограммы были получены с помощью Rigaku SmartLab3 (излучение CuK_{α} , при $I = 50\text{ мА}$ и $U = 40\text{ кВ}$). Дифрактограммы образцов регистрировали в геометрии фокусировки Брэгга–Брентано с шагом 0.01° и скоростью $1^\circ/\text{мин}$ в диапазоне углов $10\text{--}90^\circ$. Удельную поверхность измеряли на автоматическом БЭТ-сорбтометре Сорби-М. Изображения сканирующей электронной микроскопии получали с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA3 TESCAN. Спектры диффузионного отражения и поглощения образцов измеряли на компактном спектрометре Avaspec-Uls2048, оснащенный интегрирующей сферой AvaSphere-30-Ref1 для спектров диффузного отражения и напечатанным на 3D-принтере кюветным отсеком для измерения поглощения. Каталитическую активность измеряли по обесцвечиванию метиленового синего при облучении двумя Хе-дугowymi лампами мощностью 35 Вт каждая, с 30-минутными интервалами в течение двух часов.

3. Результаты и обсуждения

3.1. Температурно-временной анализ растворного горения

Профили «температура-время» показаны на рис. 1а в сопровождении гистограммы максимальной температуры горения для каждого образца. Можно заметить, что образцы с дефицитом топлива, а также с избытком имеют более низкую температуру в зоне реакции по сравнению со стехиометрическим соотношением, но их

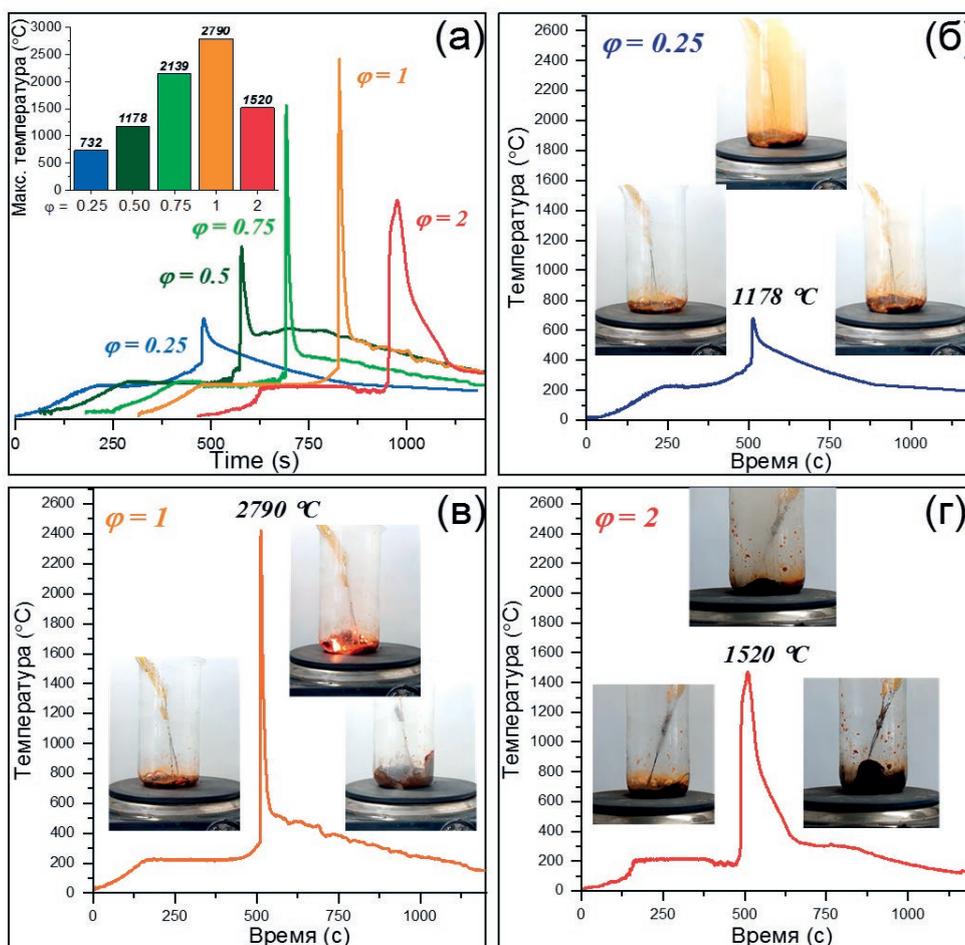


Рис. 1. Температурно-временные профили синтеза $MgFe_2O_4$ растворным горением: (а) – сравнение температурно-временных профилей образцов с различным стехиометрическим соотношением; гистограмма на вставке показывает максимальную температуру в зоне реакции; (б), (в) и (г) – кривые тепловых профилей с фотографиями реакционной смеси на разных стадиях реакции для $\Phi = 0.25, 1$ и 2 соответственно

профили различаются. На рис. 1 б, в и г показаны фотографии реакционных смесей на каждой стадии процесса, причем заметны изменения поведения реакционной смеси на стадии горения. Для образцов с недостатком топлива горение сопровождается выделением большого количества оксидов азота, которое можно наблюдать по коричневому окрашиванию стакана, это указывает на преобладание термического разложения нитратов для этих значений Φ . Такой режим горения можно назвать термолизом из-за преобладания термического разложения над процессом горения.

При $\Phi = 1$ горение протекает энергично, с большим выделением тепла, что видно по яркому свечению продуктов реакции и отсутствию окрашенного дыма, так как большинство продуктов представляют собой горячей водяной

пар вместе с азотом и углекислым газом, которые бесцветны. По температурно-временному профилю и визуальному наблюдению этот режим горения можно отнести к объемному. Максимальная температура достигала $2790\text{ }^\circ\text{C}$, в то время как сама реакция протекала стремительно в течение короткого промежутка времени.

Смесь с удвоенным содержанием топлива ($\Phi = 2$) показала отчасти такое же поведение, как и смесь с недостатком топлива – при сгорании выделяется большое количество газов, сопровождаемое вспениванием продуктов. Таким образом, реакционная смесь образует теплоизолирующий кокон, ушибряя пик теплового профиля. Образование активной угольной пены также увеличивает время реакции из-за последующего процесса ее тления в окружающем воздухе. Таким образом, режим реакции можно обозна-

читать как тлеющий [24–27].

2.2. Рентгеновская порошковая дифракция

Рентгенофазовый анализ, представленный на рис. 2, подтвердил, что все приготовленные образцы представляют собой магнезиоферритовые шпинели. Существует ожидаемая корреляция между значением Φ и кристалличностью, выраженная в увеличении степени кристалличности с ростом температуры. Более высокие температуры горения обеспечивают лучшую кристалличность и больший размер кристаллитов, в то время как образец с $\Phi = 0.25$ является почти аморфным, образец с $\Phi = 1$ демонстрирует наибольший размер кристаллитов и низкое содержание аморфной фазы.

3.3. Изотермы адсорбции/десорбции N_2 (БЭТ)

Результаты измерения удельной поверхности с изображениями СЭМ представлены на рис. 3. Можно наблюдать высокую корреляцию площади поверхности с температурой реакции, образец $\Phi = 0.25$ имеет наибольшую удельную площадь поверхности с самой низкой температурой реакции, а образец $\Phi = 1$ имеет самую

малую удельную площадь поверхности при наибольшей температуре горения; для $\Phi = 0.5$ и 2 эти значения, а также значения температуры горения, близки друг к другу. Судя по изображениям СЭМ, образец с дефицитом топлива имеет губчатую структуру с большими тонкостенными порами, напоминающими пузырьки, стехиометрический образец похож на ранее упомянутый, но большинство «пузырьков» лопнули, и остались только скелетные границы, это означает, что большая часть поверхности исчезла из-за высокой температуры реакции и перекристаллизации тонких стенок пор. Образец с избытком топлива имеет более плотную пенообразную, по сравнению с предыдущими образцами, структуру с гораздо меньшими порами, но при этом удельная площадь поверхности не так высока, как можно было бы ожидать по сравнению с образцом $\Phi = 0.25$. Это означает, что некоторые поры закрыты и таким образом недоступны.

3.4. Спектроскопия диффузного отражения

Значения оптической ширины запрещенной зоны были рассчитаны из спектров диффузно-

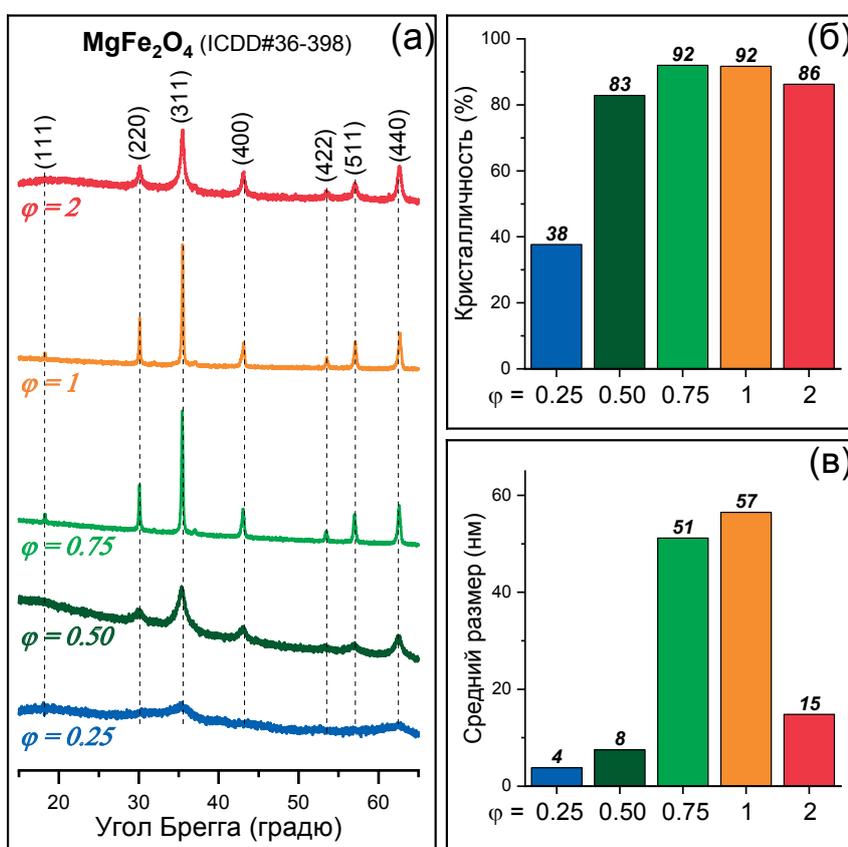


Рис. 2. (а) - дифрактограммы образцов $MgFe_2O_4$; (б) – степень кристалличности; (в) – средний размер кристаллитов

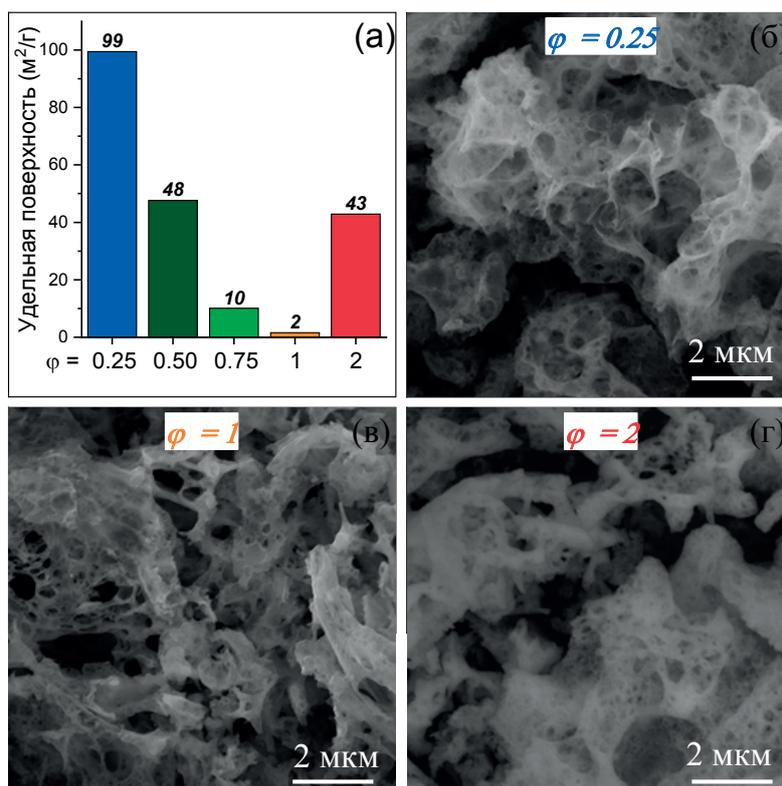


Рис. 3. (а) – удельная поверхность образцов MgFe₂O₄; (б), (с) и (д) – СЭМ изображения образцов MgFe₂O₄, полученных при Φ = 0.25, 1 и 2 соответственно

го отражения, показанных на рис. 4. Изменения ширины запрещенной зоны в зависимости от состава топлива можно наблюдать в виде постепенного уменьшения от 2.24 до 2.10 эВ с увеличением значения Φ, но это изменение происходит в пределах 10-% диапазона. Тем не менее, это можно использовать для точной настройки ширины запрещенной зоны материала или повышения его восприимчивости к низкоэнергетическому световому облучению.

3.5. Фентоноподобные фотокаталитические свойства

Для изучения фотокаталитической активности полученных образцов использовали Фентоноподобную реакцию обесцвечивания метиленового синего (МС) красителя под действием видимого света в присутствии H₂O₂. Спектры поглощения и результаты их обработки представлены на рис. 4 в-е. Из данных по адсорбционной емкости и константе скорости фоторазложения видно, что образец с двукратным избытком топлива имеет самые высокие параметры среди всех образцов, несмотря на то, что у него средняя величина удельной площади поверхности в серии. Столь значительную актив-

ность можно объяснить специфической морфологией поверхности, а также количеством и доступностью активных центров. В отличие от образцов с Φ в диапазоне от 0.25 до 1, где основными поверхностными частицами могут быть оксидные или гидроксидные группы, из-за полного сгорания топлива образец с более высоким содержанием топлива может иметь в своем составе не только остаточные углеродные структуры, но также карбоксильные, карбонатные и другие группы на поверхности смешанного оксида, определяемые составом топлива и условиями реакции.

4. Выводы

Нанопорошки шпинели MgFe₂O₄ с высокой фотофентоноподобной активностью были синтезированы методом растворного горения с различным окислительно-восстановительным соотношением Φ. В данной работе показано, что изменение значения Φ влияет не только на температуру горения, но и на сам режим горения, изменяя форму температурно-временного профиля, что может приводить к изменению сочетания морфологических, структурных и поверхностных свойств твердофазных продук-

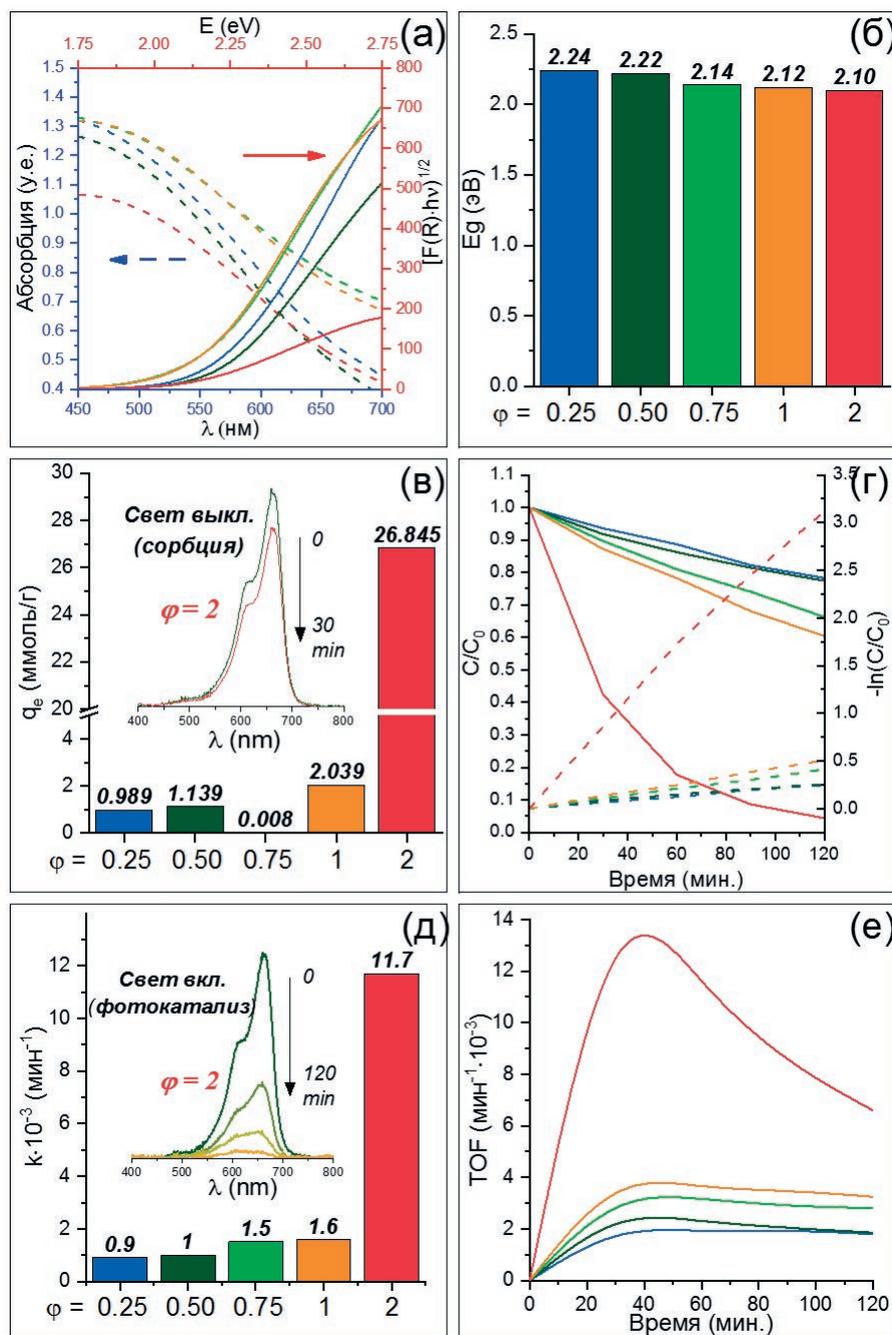


Рис. 4. (а) – пунктирная линия – спектры диффузного отражения, сплошная линия – графики Таука; (б) – ширина запрещенной зоны образцов $MgFe_2O_4$ полученных при различных значениях Φ ; (в) – адсорбционная ёмкость; вставка – спектры абсорбции исходного раствора МС и по истечении 30 минут сорбции на образце с $\Phi = 2$; (г) – сплошная линия – C/C_0 график, пунктирная линия – $-\ln(C/C_0)$ график; (д) – константа фоторазложения; вставка – абсорбционные спектры раствора МС во время разложения в присутствии образца $MgFe_2O_4$ с $\Phi = 2$; (е) – TOF-графики образцов $MgFe_2O_4$

тов горения. Такое поведение можно наблюдать при двукратном избытке и недостатке топлива: температуры реакции близкие, и образцы имеют схожую степень кристалличности и значения удельной поверхности, но за счет других типов горения (режим тлеющего горения) и, соответ-

ственно, более широкого температурного пика образец с $\Phi = 2$ имеет больший размер кристаллитов, меньшие размеры пор и значительно более высокие адсорбционные и фотокаталитические свойства. Дальнейшее исследование этого явления позволит выработать эффективные

подходы к дополнительному повышению фотокаталитической активности подобных оксидных материалов путем настройки комплекса их структурных, морфологических и функциональных свойств в зависимости от условий реакции, таких как тип топлива и соотношение топливо/окислитель.

Вклад авторов

Авторы внесли равный вклад в эту статью.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Oliveira T. P., Rodrigues S. F., Marques G. N., ... Oliveira, M. M.. CuFe_2O_4 for the degradation of dyes under visible light. *Catalysts*. 2022;12(6): 623. <https://doi.org/10.3390/catal12060623>
- Ali M. A., Idris M. R., Quayum M. E.. Fabrication of ZnO nanoparticles by solution-combustion method for the photocatalytic degradation of organic dye. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 2013;3(1): 2–7. <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-36>
- Kefeni K. K., Mamba B. B. Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: Review. *Sustainable Materials and Technologies*. 2020;23: e00140. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00140>
- Bowker M. Photocatalytic hydrogen production and oxygenate photoreforming. *Catalysis Letters*. 2012;142(8): 923–929. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0875-4>
- Lyulyukin M. N., Kurenkova A. Y., Bukhtiyarov A. V., Kozlova E. A. Carbon dioxide reduction under visible light: a comparison of cadmium sulfide and titania photocatalysts. *Mendeleev Communications*. 2020;30(2): 192–194. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.03.021>
- Muhammad N. A., Wang Y., Muhammad F. E., He T. Photoreduction of carbon dioxide using strontium zirconate nanoparticles. *Science China Materials*. 2015;58(8): 634–639. <https://doi.org/10.1007/s40843-015-0077-7>
- Chandrasekaran S., Bowen C., Zhang P., Li Z., Yuan Q., Ren X. Spinel photocatalysts for environmental remediation, hydrogen generation, CO_2 reduction and photoelectrochemical water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(24): 11078–11104. <https://doi.org/10.1039/c8ta03669a>
- Martinson K. D., Beliaeva A. D., Sakhno D. D., ... Popkov V. I. Synthesis, structure, and antimicrobial performance of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.3, 0.7, 1.0$) magnetic powders toward *E. coli*, *B. cereus*, *S. citreus*, and *C. tropicalis*. *Water*. 2022;14(3): 454. <https://doi.org/10.3390/w14030454>
- Maksoud M. I. A. A., El-Sayyad G. S., Ashour A. H., ... El-Okr M. M. Antibacterial, antibiofilm, and photocatalytic activities of metals-substituted spinel cobalt ferrite nanoparticles. *Microbial Pathogenesis*. 2019;127: 144–158. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2018.11.045>
- Martinson K. D., Belyak V. E., Sakhno D. D., Kiryanov N. V., Chebanenko M. I., Popkov V. I. Effect of fuel type on solution combustion synthesis and photocatalytic activity of NiFe_2O_4 nanopowders. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2021;12(6): 792–798. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-6-792-798>
- Lomanova N. A., Panchuk V. V., Semenov V. G., Pleshakov I. V., Volkov M. P., Gusarov V. V. Bismuth orthoferrite nanocrystals: magnetic characteristics and size effects. *Ferroelectrics*. 2020;569(1): 240–250. <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1822683>
- Lomanova N. A., Tomkovich M. V., Osipov A. V., ... Gusarov V. V. Formation of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-8}$ nanocrystals via glycine-nitrate combustion. *Russian Journal of General Chemistry*. 2019;89(9): 1843–1850. <https://doi.org/10.1134/s1070363219090196>
- Popkov V. I., Almajsheva O. V., Gusarov V. V. Formation mechanism of nanocrystalline yttrium orthoferrite under heat treatment of the coprecipitated hydroxides. *Russian Journal of General Chemistry*. 2015;85(6): 1370–1375. <https://doi.org/10.1134/s107036321506002x>
- Kopeychenko E. I., Mittova I. Y., Perov N. S., Nguyen A. T., Mittova V. O., Alekhina Y. A., Salmany I. V. Nanocrystalline heterogeneous multiferroics based on yttrium ferrite (core) with calcium zirconate (titanate) shell. *Russian Journal of General Chemistry*. 2020;90(6): 1030–1035. <https://doi.org/10.1134/s1070363220060158>
- Tomina E. V., Kurkin N. A., Korol' A. K., ... Bui V. X. Spray pyrolysis synthesis, electrical and magnetic properties of $\text{Ho}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_5$ nanocrystals. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2022;33(32): 24594–24605. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09170-0>
- Vo Q. M., Mittova V. O., Nguyen V. H., Mittova I. Y., Nguyen A. T. Strontium doping as a means of influencing the characteristics of neodymium orthoferrite nanocrystals synthesized by co-precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021;32(22): 26944–26954. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07068-x>
- Kopeychenko E. I., Mittova I. Y., Perov N. S., ... Pham V. Synthesis, composition, and magnetic properties of cadmium-doped lanthanum ferrite nanopow-

ders. *Inorganic Materials*. 2021;57(4): 367–371. <https://doi.org/10.1134/s0020168521040075>

18. Tikhanova S. M., Lebedev L. A., Martinson K. D., ... Popkov V. I. The synthesis of novel heterojunction h-YbFeO₃/o-YbFeO₃ photocatalyst with enhanced Fenton-like activity under visible-light. *New Journal of Chemistry*. 2021;45(3): 1541–1550. <https://doi.org/10.1039/d0nj04895j>

19. Abbas R., Martinson K. D., Kiseleva T. Y., Markov G. P., Tyapkin P. Y., Popkov V. I. Effect of fuel type on the solution combustion synthesis, structure, and magnetic properties of YIG nanocrystals. *Materials Today Communications*. 2022;32: 103866. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103866>

20. Martinson K. D., Belyak V. E., Sakhno D. D., Chebanenko M. I., Panteleev I. B. Mn–Zn ferrite nanoparticles by calcining amorphous products of solution combustion synthesis: preparation and magnetic behavior. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2022;31(1): 17–23. <https://doi.org/10.3103/s106138622201006x>

21. Martinson K. D., Belyak V. E., Sakhno D. D., ... Popkov V. I. Solution combustion assisted synthesis of ultra-magnetically soft LiZnTiMn ferrite ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;894: 162554. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162554>

22. Martinson K. D., Sakhno D. D., Belyak V. E., Kondrashkova I. S. Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄ nanopowders by solution-combustion synthesis: Influence of red/ox ratio on their morphology, structure, and magnetic properties. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2020;29(4): 202–207. <https://doi.org/10.3103/s106138622004007x>

23. Ivanets A. I., Roshchina M. Yu., Prozorovich V. G. Ibuprofen oxidative degradation in the presence of Fenton-catalyst based on MgFe₂O₄ nanoparticles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series*. 2019;55(3): 345–351. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-345-351>

24. Varma A., Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Manukyan K. V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials. *Chemical Reviews*. 2016;116(23): 14493–14586. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>

25. Wang X., Qin M., Fang F., Jia B., Wu H., Qu X., Volinsky A. A. Solution combustion synthesis of nanostructured iron oxides with controllable morphology, composition and electrochemical performance. *Ceramics International*. 2018;44(4): 4237–4247. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.004>

26. Siddique F., Gonzalez-Cortes S., Mirzaei A., Xiao T., Rafiq M. A., Zhang X. Solution combustion synthesis: the relevant metrics for producing advanced and nanostructured photocatalysts. *Nanoscale*. 2022;14: 11806–11868. <https://doi.org/10.1039/d2nr02714c>

27. Ghosh S. K., Prakash A., Datta S., Roy S. K., Basu D. Effect of fuel characteristics on synthesis of calcium hydroxyapatite by solution combustion route. *Bulletin of Materials Science*. 2010;33(1): 7–16. <https://doi.org/10.1007/s12034-010-0010-3>

Информация об авторах

Лебедев Лев Александрович, специалист, м. н. с. лаборатории материалов и процессов водородной энергетики, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9449-9487>

1595lion@gmail.com

Теневич Максим Игоревич, аспирант, м. н. с. лаборатории материалов и процессов водородной энергетики, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2003-0672>

Попков Вадим Игоревич, к. х. н., в. н. с., заведующий лаборатории материалов и процессов водородной энергетики, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8450-4278>

vadim.i.popkov@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 01.07.2022; одобрена после рецензирования 18.07.2022; принята к публикации 15.09.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.