

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.066

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ШИРОКОЗОННЫХ ОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА СТАБИЛИЗАЦИЮ $h\text{-YbFeO}_3$ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce, Ti}$)

Софья Михайловна Тиханова¹, Вадим Игоревич Попков²

^{1,2}Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

¹tihanova.sof@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9239-5470>

²vadim.i.popkov@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8450-4278>

Аннотация

Рассмотрено влияние добавления широкозонных оксидных полупроводников на стабилизацию $h\text{-YbFeO}_3$ и фотокаталитическую активность гетеропереходных наноконкомпозитов на основе $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce, Ti}$).

Ключевые слова:

ортоферрит иттербия, синтез раствором горением, фентоноподобные процессы

Благодарности:

работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10070).

Финансирование:

грант Российского научного фонда (проект № 21-73-10070).

Для цитирования:

Тиханова С. М., Попков В. И. Влияние добавок широкозонных оксидных полупроводников на стабилизацию $h\text{-YbFeO}_3$ и фотокаталитическую активность наноконкомпозитов $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce, Ti}$) // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 403–407. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.066.

Original article

INFLUENCE OF WIDE-GAP OXIDE SEMICONDUCTOR ADDITIVES ON THE STABILIZATION OF $h\text{-YbFeO}_3$ AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ NANOCOMPOSITES ($M = \text{Ce, Ti}$)

Sofia M. Tikhanova¹, Vadim I. Popkov²

^{1,2}A.F. Ioffe Institute of Physics and Technology, St. Petersburg, Russia

¹tihanova.sof@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9239-5470>

²vadim.i.popkov@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8450-4278>

Abstract

This work examines the effect of adding wide-gap oxide semiconductors on the stabilization of $h\text{-YbFeO}_3$ and the photocatalytic activity of heterojunction nanocomposites based on $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce, Ti}$).

Keywords:

ytterbium orthoferrite, solution combustion synthesis, Fenton-like processes

Acknowledgements:

the work was carried out with the support of the Russian Science Foundation (project No. 21-73-10070).

Funding:

grant from the Russian Science Foundation (project No. 21-73-10070).

For citation:

Tikhanova S. M., Popkov V. I. Influence of wide-gap oxide semiconductor additives on the stabilization of $h\text{-YbFeO}_3$ and photocatalytic activity of $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ nanocomposites ($M = \text{Ce, Ti}$) // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 403–407. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.066.

Введение

Ферриты редкоземельных элементов способны к образованию стабильной ромбической фазы, но для ряда РЗЭ также была получена метастабильная гексагональная фаза, сначала в тонких плёнках, а затем и в объёмном виде. Известно, что возможно увеличить стабильность гексагональной фазы

путём создания пространственных ограничений в ходе синтеза, например, методом растворного горения [1]. Подобные особенности поведения некоторых ортоферритов РЗЭ позволяют получать гетеропереходные нанокомпозиты на основе стабильной ромбической $o\text{-RFeO}_3$ ($R = \text{Y, Ln}$) и метастабильной гексагональной фазы $h\text{-RFeO}_3$ ($R = \text{Y, Tb-Lu}$). В частности, для YbFeO_3 в продуктах синтеза растворным горением возможно одновременное присутствие ромбической и гексагональной фаз. Таким образом, возможно создание эффективных фотокатализаторов на основе гетеропереходного нанокомпозита состава $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3$ [2].

В рамках данной работы предложенный метод получения нанокомпозитов на основе двухфазных ортоферритов РЗЭ был развит за счёт добавления широкозонных оксидных полупроводников MO_2 ($M = \text{Ce, Ti}$) в реакционный раствор в форме водорастворимых реагентов-предшественников. В результате реакции растворного горения происходит формирование гетеропереходных нанокомпозитов состава $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce, Ti}$), которые являются эффективными фотокатализаторами [3, 4]. При этом повышение фотокаталитических свойств нанокомпозита проявляется за счёт того, что наночастицы CeO_2 и TiO_2 обладают малым размером и развитой удельной площадью поверхности, а это существенно повышает количество центров адсорбции красителя. Кроме того, указанные оксиды, обладают широкой запрещённой зоной, что дополнительно подавляет рекомбинацию электронов за счёт создания гетеропереходной структуры.

Результаты исследований

Образцы $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce, Ti}$) были получены методом растворного горения с последующей термообработкой при 700–800 °С в течение суток. Рентгеновские дифрактограммы полученных образцов представлены на рис. 1.

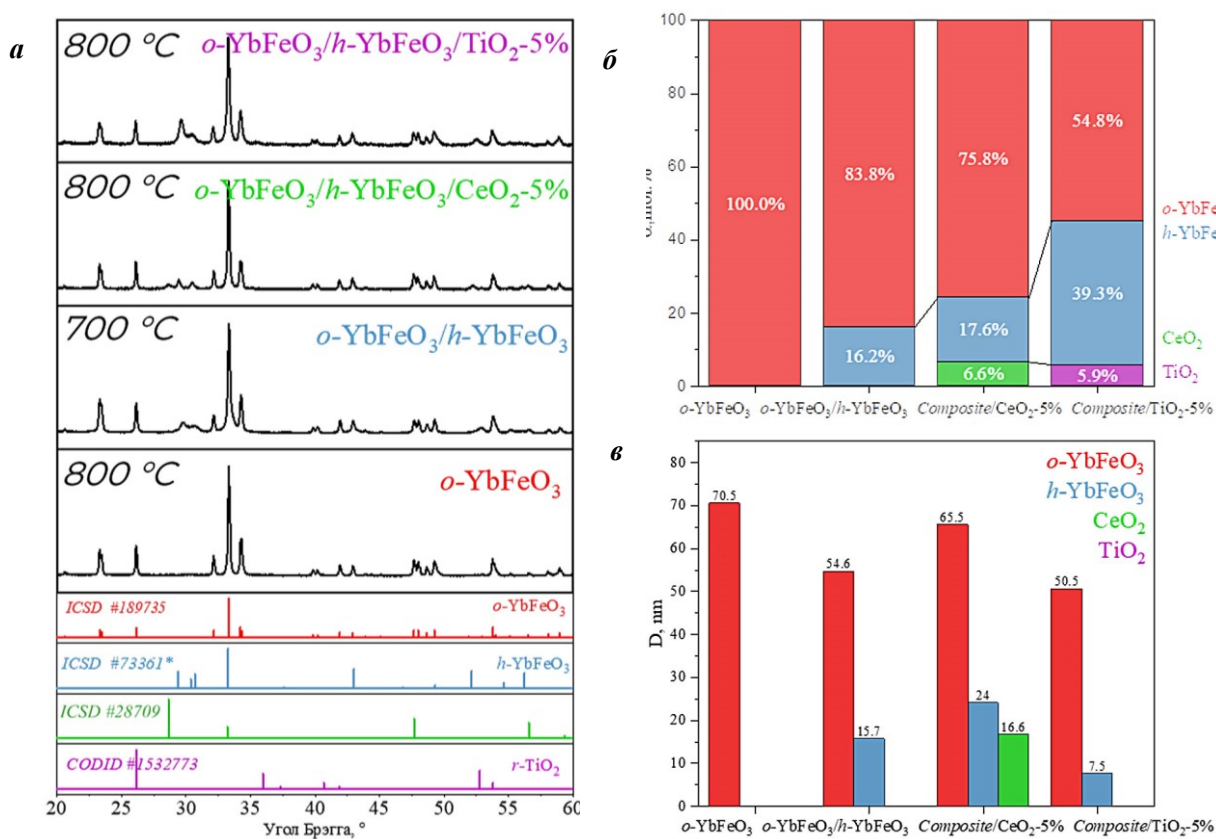


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (а), фазовый состав (б) и средние размеры кристаллитов (в) образцов на основе систем $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce, Ti}$)

При термообработке образцов без добавления оксидных добавок (CeO_2 , TiO_2) наблюдается формирование двух фаз α - YbFeO_3 и h - YbFeO_3 при температуре обработки 700 °С с последующим переходом гексагональной фазы в ромбическую при повышении температуры термообработки до 800 °С. При добавлении в систему CeO_2 или TiO_2 наблюдается присутствие гексагональной фазы при температуре до 800 °С включительно, что свидетельствует о стабилизирующем эффекте добавки этих оксидов. Это объясняется тем, что добавление дополнительной фазы CeO_2 или TiO_2 приводит к возникновению пространственных ограничений в реакционной зоне, что ограничивает массоперенос и затрудняет фазовый переход $h \rightarrow \alpha$. Эти факторы создают условия для преимущественного нахождения метастабильного h - YbFeO_3 в продуктах реакции с привычными для гексагональных ортоферритов малыми размерами кристаллитов (обычно менее 15–20 нм) [5].

Изменение степени превращения для кристаллических фаз, рассчитанное по данным рентгеновской дифракции, представлено на рис. 1б. Добавление 6,6 мол. % диоксида церия приводит к незначительному увеличению доли гексагональной фазы с 16,2 до 17,6 мол. %, но при добавлении 5,9 мол. % диоксида титана происходит значительное увеличение доли гексагональной фазы — до 39,3 мол. %, связанное с меньшим размером нанокристаллов диоксида титана (порядка 1–3 нм), по сравнению с нанокристаллами диоксида церия (16,6 нм). Меньший размер нанокристаллов диоксида титана способствует более эффективному созданию пространственных ограничений, оказывая стабилизирующий эффект на гексагональную фазу за счёт ограничения её роста и трансформации. Это также отражается на размере наночастиц ортоферрита иттербия, который уменьшается с добавлением оксидов как для гексагональной, так и для ромбической фазы, что дополнительно свидетельствует об ограничениях процессов массопереноса [4].

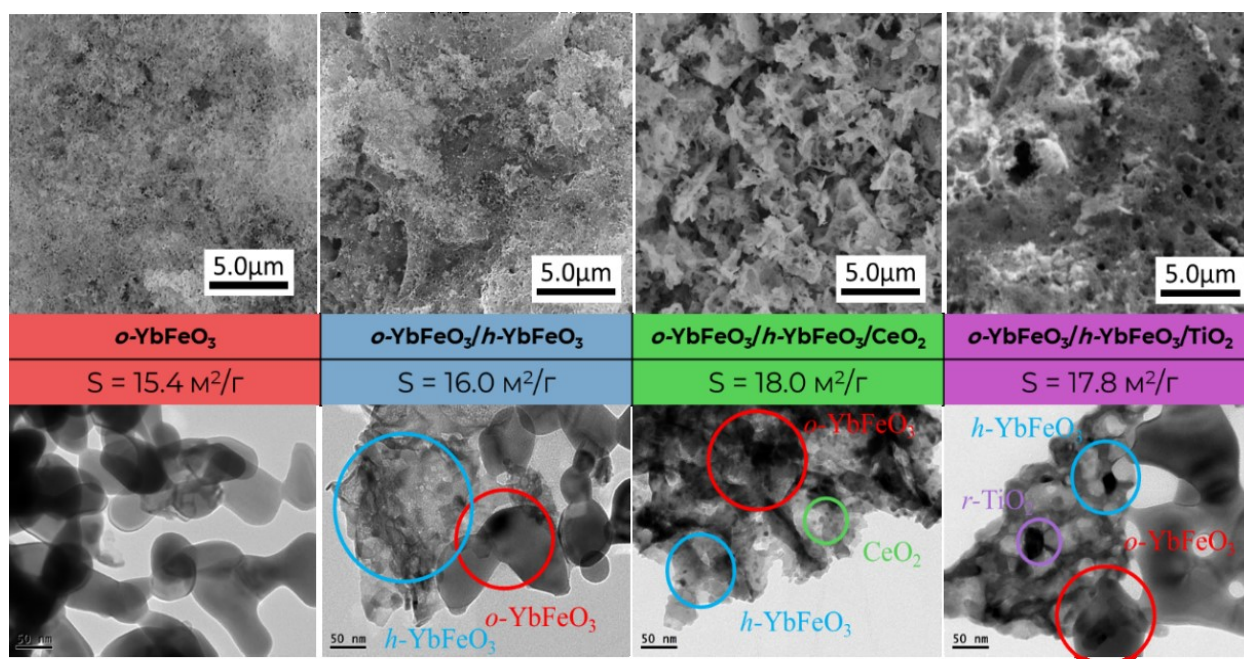


Рис. 2. СЭМ- и ПЭМ-изображения образцов на основе систем α - YbFeO_3/h - $\text{YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce}, \text{Ti}$)

Морфология полученных образцов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 2). Было показано, что все образцы имеют пористую структуру и пенообразную морфологию, характерную для продуктов синтеза методом растворного горения [6]. Можно заметить, что по мере увеличения доли гексагональной фазы морфология образцов становится менее плотной, а пористость увеличивается, что связано с большей удельной площадью поверхности гексагональной фазы по сравнению с ромбической. Результаты СЭМ также подтверждаются значениями удельной

поверхности, полученными из кривых сорбции-десорбции азота методом БЭТ. Данные просвечивающей электронной микроскопии подтверждают данные рентгенофазового анализа, а также показывают тесный контакт фаз в полученных образцах, что подтверждает формирование гетеропереходных наноконкомпозитов на основе $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce, Ti}$).

Фотокаталитическая активность полученных образцов была исследована в процессе фотофентоноподобного разложения метилового фиолетового в присутствии пероксида водорода под действием видимого света. На рис. 3а представлено изменение спектров поглощения раствора метилового фиолетового с течением времени в присутствии гетеропереходного фотокатализатора на основе $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{TiO}_2$, на рис. 3б — изменение относительной концентрации красителя под действием видимого света в присутствии полученных фотокатализаторов в процессе фотофентоноподобного разложения метилового фиолетового. Показано, что эти фотокатализаторы способствуют деградации красителя до 20–80 % в течение часа, однако наиболее эффективны фотокатализаторы на основе гетеропереходных наноконкомпозитов $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce, Ti}$), разлагающие до 80 и 70 % красителя соответственно. Кинетические константы скорости процесса деградации красителя были определены по углу наклона линеаризованных кинетических кривых (см. рис. 3г). Было показано, что при увеличении доли гексагональной фазы константа скорости реакции увеличивается в 6 раз по сравнению с чистым ромбическим ортоферритом иттербия.

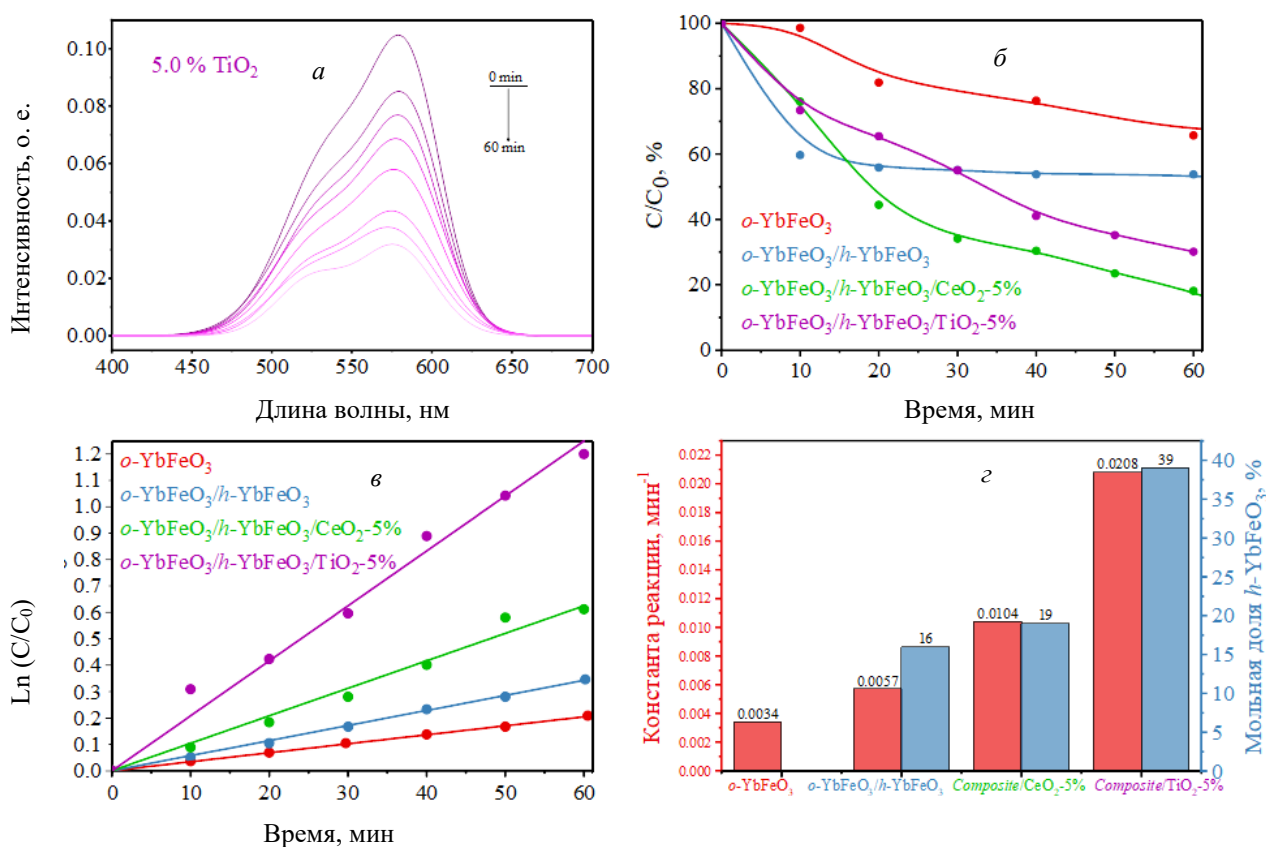


Рис. 3. Результаты кинетических исследований процесса фотофентоноподобного разложения метилового фиолетового в присутствии $\text{YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce, Ti}$)

Выводы

Было показано, что добавление широкозонных оксидных полупроводников (CeO_2 , TiO_2) приводит к увеличению доли гексагональной фазы в продуктах растворного горения состава $\text{YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce, Ti}$), а также способствует значительному росту константы скорости реакции

фентоноподобного разложения метилового фиолетового под действием видимого света. Полученные нанокompозиты могут быть использованы в качестве высокоэффективных фотокатализаторов для очистки сточных вод, загрязнённых органическими красителями.

Список источников

1. Effect of spatial constraints on the phase evolution of YFeO_3 -based nanopowders under heat treatment of glycine-nitrate combustion products / V. I. Popkov [et al.] // *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44, No. 17. P. 20906–20912.
2. The synthesis of novel heterojunction $h\text{-YbFeO}_3/o\text{-YbFeO}_3$ photocatalyst with enhanced Fenton-like activity under visible-light / S. M. Tikhanova [et al.] // *New J. Chem. Royal Society of Chemistry*, 2021. Vol. 45, No. 3. P. 1541–1550.
3. Effect of TiO_2 Additives on the Stabilization of $h\text{-YbFeO}_3$ and Promotion of Photo-Fenton Activity of $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/r\text{-TiO}_2$ Nanocomposites / S. M. Tikhanova [et al.] // *Materials (Basel)*. 2022. Vol. 15, No. 22.
4. Synthesis, structure, and visible-light-driven activity of $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{CeO}_2$ photocatalysts / S. M. Tikhanova [et al.] // *Chim. Techno Acta*. 2021. Vol. 8, No. 4. P. 1–11.
5. Crystallization behavior and morphological features of YFeO_3 nanocrystallites obtained by glycine-nitrate combustion / V. I. Popkov [et al.] // *Nanosyst. Physics, Chem. Math.* 2015. Vol. 6, No. 6. P. 866–874.
6. Martinson K. D., Kondrashkova I. S., Popkov V. I. Synthesis of EuFeO_3 nanocrystals by glycine-nitrate combustion method // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. Vol. 90, No. 8. P. 1214–1218.

References

1. Popkov V. I., Almjashveva O. V., Nevedomskiy V. N., Panchuk V. V., Semenov V. G., Gusarov V. V. Effect of spatial constraints on the phase evolution of YFeO_3 -based nanopowders under heat treatment of glycine-nitrate combustion products. *Ceramics International*, 2018, Vol. 44, No. 17, pp. 20906–20912.
2. Tikhanova S. M., Lebedev L. A., Martinson K. D., Chebanenko M. I., Buryanenko I. V., Semenov V. G., Nevedomskiy V. N., Popkov V. I. The synthesis of novel heterojunction $h\text{-YbFeO}_3/o\text{-YbFeO}_3$ photocatalyst with enhanced Fenton-like activity under visible-light. *New Journal of Chemistry. Royal Society of Chemistry*, 2021, Vol. 45, No. 3, pp. 1541–1550.
3. Tikhanova S. Seroglazova A. S., Chebanenko M., Nevedomskii V. N. Effect of TiO_2 Additives on the Stabilization of $h\text{-YbFeO}_3$ and Promotion of Photo-Fenton Activity of $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/r\text{-TiO}_2$ Nanocomposites. *Materials (Basel)*, 2022, Vol. 15, No. 22.
4. Tikhanova S. M., Lebedev L. A., Kirillova S. A., Tomkovich M. V., Popkov V. I. Synthesis, structure, and visible-light-driven activity of $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{CeO}_2$ photocatalysts. *Chimica Techno Acta*, 2021, Vol. 8, No. 4, pp. 1–11.
5. Popkov V. I., Almjashveva O. V., Nevedomskiy V. N., Sokolov V. V., Gusarov V. V. Crystallization behavior and morphological features of YFeO_3 nanocrystallites obtained by glycine-nitrate combustion. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2015, Vol. 6, No. 6, pp. 866–874.
6. Martinson K. D., Kondrashkova I. S., Popkov V. I. Synthesis of EuFeO_3 nanocrystals by glycine-nitrate combustion method. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2017. Vol. 90, No. 8. C. 1214–1218.

Информация об авторах

С. М. Тиханова — лаборант лаборатории материалов и процессов водородной энергетики;
В. И. Попков — заведующий лабораторией материалов и процессов водородной энергетики.

Information about the authors

S. M. Tikhanova — assistant of Hydrogen Energy Laboratory;
V. I. Popkov — Head of Hydrogen Energy Laboratory.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.