

Изучение фотокаталитической активности оксидов титана и вольфрама, полученных при электровзрыве металлических проводников в воздухе

Ю. О. Адамчук^{а,*}, Л. З. Богуславский^а, А. Н. Ющишина^б, А. В. Синчук^а

^аИнститут импульсных процессов и технологий НАН Украины,
г. Николаев, 54018, Украина

^бНиколаевский государственный университет имени В.А. Сухомлинского,
г. Николаев, 54000, Украина

*e-mail: Adamchuk.Yu@gmail.com

Поступила в редакцию 16.08.2022

После доработки 15.03.2023

Принята к публикации 22.03.2023

Методом электровзрыва проводников Ti и W в воздухе получены оксиды в виде микро- и наноразмерных порошков с присутствием агломератов частиц с высокой удельной поверхностью. Рентгенофазовый анализ показал, что единственным продуктом разрушения проводников Ti является диоксид TiO₂, в то время как электровзрыв проводников W завершается образованием смеси WO₃ + W₂O₇, в которой доминирует вольфрамовый ангидрид WO₃, со следами остаточного металлического W. Фотокаталитические свойства электровзрывных порошков исследованы на модельной реакции окисления метиленового синего. Установлено, что и TiO₂, и смесь WO₃ + W₂O₇ демонстрируют каталитическую активность в широком спектре излучения, включая видимый. Каталитическая активность смеси WO₃ + W₂O₇ в ультрафиолете и в излучении лампы накаливания уступает таковой для TiO₂, однако в солнечном излучении скорость деградации красителя с участием оксидов вольфрама выше. При этом средняя скорость уменьшения концентрации красителя в воде с использованием смеси WO₃ + W₂O₇ мало зависит от вида источника излучения.

Ключевые слова: электрический взрыв проводников, оксиды титана и вольфрама, фотокаталитические реакции

УДК 537.523:544.526.5

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.2.48>

ВВЕДЕНИЕ

Использование солнечной энергии в процессах утилизации органических отходов прочно занимает одно из ведущих мест в парадигме устойчивого развития. Инновационные исследования А. Фуджишimy [1] в 1970 году, открывшего фотокаталитические свойства диоксида титана, были дополнены огромным количеством работ в области фотокатализа как с этим веществом, так и с другими полупроводниками, проявляющими фотокаталитические свойства. При этом решались различные задачи, включающие очистку сточных вод от красителей (отходов текстильной промышленности), подавление жизнедеятельности микрофлоры, окисление органических примесей воздуха, каталитическую функционализацию органических соединений.

Огромное число работ посвящено изучению фотокаталитических реакций с участием оксидов металлов: TiO₂, ZrO₂, SnO₂, Fe₃O₄ и др. [2, 3]. Авторы предлагают различные методы и схемы получения фотокаталитически активных

веществ, начиная от классических золь-гель методов [4–6] и заканчивая оригинальными методиками [7, 8]. Основным принципом функционирования оксидных полупроводниковых фотокатализаторов является переход электронов из валентной зоны через запрещенную зону в зону проводимости, который осуществляется при световом облучении. Чем больше запрещенная зона, тем большая энергия светового облучения необходима для запуска фотокаталитического процесса. Поэтому процессы модифицирования фотокатализаторов направлены как на поиск материалов с невысокими значениями ширины запрещенной зоны, так и на получение различных композитов, удовлетворяющих этому ключевому требованию.

Особенно актуальным это стало в последнее время, когда основные усилия ученых по модифицированию процессов фотокатализа были направлены на расширение спектральной области действия фотокатализаторов со смещением в видимый диапазон [9–13].

Обращение к электрическому взрыву проводников (ЭВП) как способу получения нанодис-

персных металлов и их оксидов для использования в качестве катализаторов рассматривалось нами в [14]. В [15, 16] предложен модифицированный вариант получения наноразмерных частиц твердосплавных материалов путем электровзрыва металлических проводников в среде углеродсодержащих газов. Электроразрядный синтез веществ, реализуемый путем высоковольтного электрического взрыва металлического проводника, является одним из способов, который наделяет синтезированные в крайне неравновесных экстремальных условиях соединения структурой и свойствами, отличными от структуры и свойств порошков, полученных традиционными способами. В получаемых частицах формируются размерные, структурные, фазовые, дефектные и другие энергетически насыщенные состояния, ответственные за высокую каталитическую активность материала. Электроразрядный синтез можно осуществлять в различных средах, получая наноразмерные материалы с широкополосным спектром поглощения (нестехиометрические, обогащенные кислородными вакансиями, или, наоборот, насыщенные атомами водорода оксиды, легированные дополнительными элементами, в частности, переходными металлами, соединения или композиционные порошки), то есть регулировать время синтеза и степень сенсбилизации к видимому свету порошковых фотокатализаторов.

На сегодняшний день в мире выполнен ряд работ, очерчивающих перспективы электроразрядного синтеза фотокатализаторов. Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют, что каталитические свойства TiO_2 , синтезируемого электроразрядом, в несколько раз лучше по сравнению с коммерческим Degussa P25. Несмотря на это, известны лишь отдельные попытки получать наноразмерные катализаторы с привлечением электрического взрыва проводников. К примеру, в [16] показано, что фотокаталитическая активность синтезируемого электровзрывом порошка TiO_2 выше по сравнению с активностью фотокатализатора коммерческой марки Degussa P25. В [7, 17] определено, что электроразрядная обработка в воде способствует наводнению диоксида титана, расширению светочувствительности на видимый спектр и улучшению в 10 раз его каталитической активности по сравнению с коммерческим порошком. В [18, 19] продемонстрирована улучшенная способность вольфрамового ангидрида WO_3 , полученного путем электровзрыва проводников, относительно разложения метиленового синего в воде.

В данной работе для оптимизации процесса получения оксидов титана и вольфрама предлагается использовать электровзрыв металлических проводников в воздухе.

Цель работы – получение порошков наноразмерных оксидов титана и вольфрама при электровзрыве в воздухе и изучение их фотокаталитической активности в УФ- и видимом световом диапазоне с использованием тестовой реакции окисления метиленового синего.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 представлена блок-схема экспериментальной установки для получения порошков оксидов металлов с помощью электровзрыва металлических проводников.

Проводник 9 располагается в центре реактора 10. Подача осуществляется через полый токовод 8, через который также подается импульс напряжения, в то время как противоэлектродом служит металлическое дно реактора. При срабатывании разрядника 5 энергия, накопленная в конденсаторе 4, прикладывается к проводнику, вследствие чего происходит его нагрев, плавление и испарение. Взрыв проводника происходит за 2–3 мкс. Взрыв происходит в воздухе при атмосферном давлении. После взрыва парообразный металл вступает в реакцию с кислородом воздуха, в результате образуются оксиды взорванного металла. После проводится продувка реактора сжатым воздухом из компрессора 7, и полученный материал осаждается в фильтре 10. Через токовод подается новая проволока, и процесс повторяется. Напряжение на конденсаторе 4 $U_0 = 40$ кВ, емкость накопителя $C_0 = 5$ мкФ.

Для контроля электрических характеристик разрядного контура применялись делитель напряжения и шунт, подключенные к цифровому осциллографу Witting Technologies W2012, с помощью которого регистрировались временные зависимости напряжения $u(t)$ и тока $i(t)$. Активная составляющая тока вычленялась в условиях эксперимента за счет компенсации индуктивной составляющей с помощью катушки компенсации, выполненной в виде соленоида и включенной последовательно с делителем напряжения в его высоковольтное плечо. Количество витков определяло величину компенсационной ЭДС, а контроль компенсации осуществлялся путем короткого замыкания разрядного промежутка. Собственное сопротивление разрядного контура составляло 0,005 Ом, что существенно меньше величины первоначального сопротивления проводника. Таким образом, электрическая энергия E ,

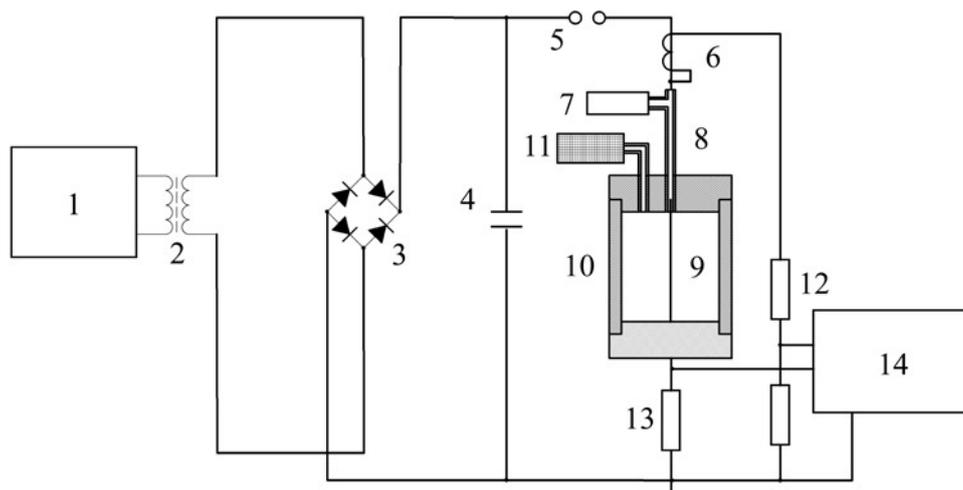


Рис. 1. Блок-схема установки для получения порошков оксидов металлов: 1 – высокочастотный инвертор; 2 – высоковольтный высокочастотный трансформатор; 3 – выпрямитель; 4 – конденсатор; 5 – воздушный разрядник; 6 – катушка компенсации; 7 – компрессор; 8 – токовод; 9 – проводник; 10 – реактор; 11 – накопитель электровзрывного порошка и фильтр; 12 – делитель напряжения; 13 – шунт; 14 – осциллограф.

Таблица 1. Характеристики электровзрыва для проводников из Ti и W

Материал	Ti	W
Масса проводника, г	0,05	0,22
E_c проводника, Дж	300	1144,2
E/E_0	0,44	0,8
E/E_c	5,83	2,85

введенная в проводник в момент взрыва, рассчитывалась по уравнению:

$$E = \int_0^{t_p} u(t) \times i(t) dt,$$

где t_p – время резистивного нагревания проводника, отождествленное с пиком перенапряжения, с.

Для взрыва использовались проводники из Ti и W диаметром 0,3 мм и длиной 80 мм. Это позволило вводить в проводник к моменту взрыва энергию, превышающую энергию сублимации E_c (табл. 1). Момент взрыва идентифицировался по максимуму пика перенапряжения на осциллограммах. Энергия, запасенная в конденсаторной батарее, $E_0 = 4000$ Дж.

Для проведения дальнейших экспериментов по изучению фотокаталитических свойств продуктов электровзрыва использовали по 100 проводников каждого металла.

Рентгенофазовый анализ порошков проводился на дифрактометре ДРОН-4-07 с медным анодом (длина волны S_{α} -излучения составляет 1,54Å). Обработка рентгенограмм осуществлялась с использованием компьютерной программы QuaIX, которая применяет международную базу данных JSPDS.

Фотокаталитические свойства оксидов вольфрама и титана изучали, используя классическую реакцию окисления метиленового синего (МС). Исходный раствор концентрацией 0,001 М

готовили растворением 0,16 г порошка красителя в дистиллированной воде в 500 мл мерной колбе. Для кинетических экспериментов исходный раствор разбавляли еще в 50 раз. Таким образом, начальная концентрация красителя составляла 2×10^{-5} моль/л.

В исследовании использовали порошки продуктов взрыва проводников титана и вольфрама в воздухе массой 0,4 г. Объем реакционной смеси составлял 100 мл. Облучение растворов осуществляли в трех различных режимах – облучение ультрафиолетом (3 лампы Deluxe 40W), лампой накаливания (мощность 500 Вт) и естественным солнечным светом (июль–август, Николаев).

При проведении эксперимента раствор постоянно перемешивался магнитной мешалкой. Процесс проводили в течение 30 минут, при этом через каждые пять минут отбирали пробу для определения концентрации прореагировавшего красителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы полученных электровзрывом проводников в воздухе порошковых материалов показали при данных условиях эксперимента в основном наличие диоксида титана TiO_2 для титановых проводников (рис. 2) и триоксида вольфрама WO_3 для вольфрамовых проводников (рис. 3). Кроме того,

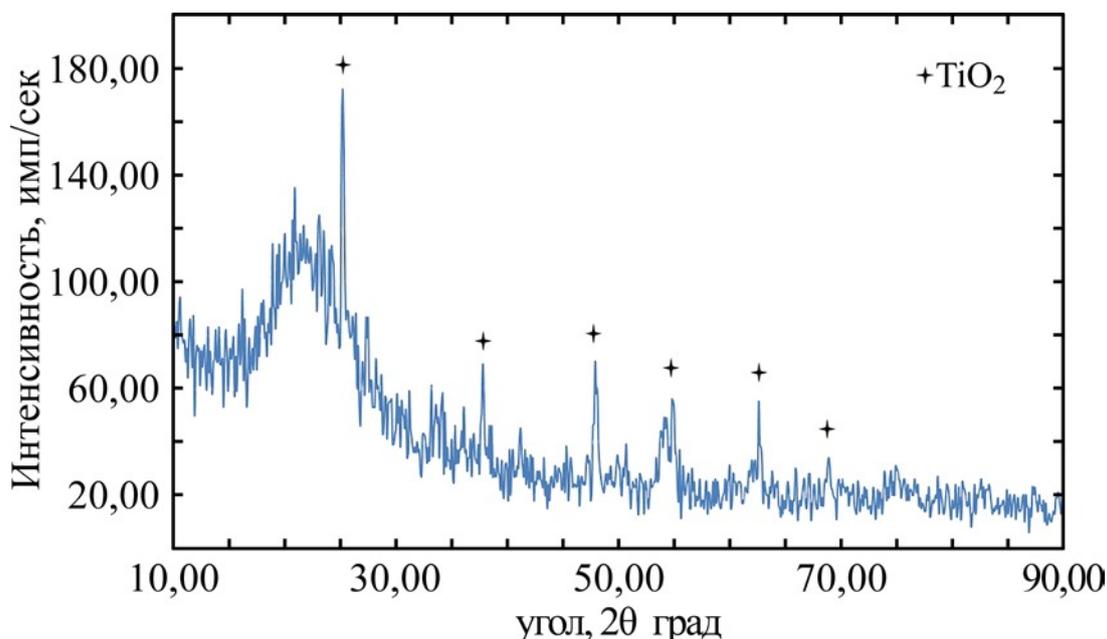


Рис. 2. Дифрактограмма порошков, полученных электровзрывом титановых проводников в воздухе. (Аморфное гало связано с отражением от кварцевой кюветы).

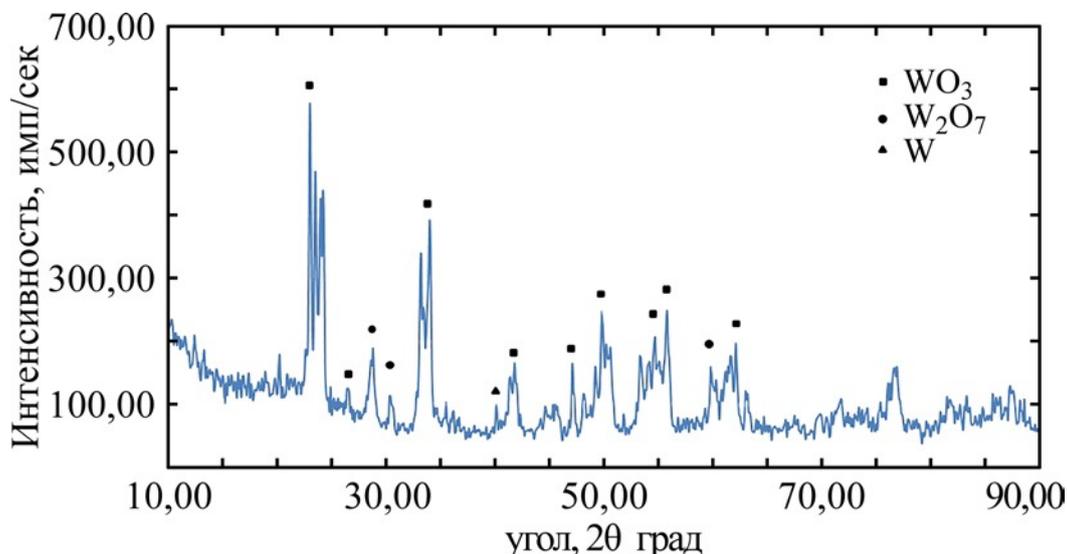


Рис. 3. Дифрактограмма порошков, полученных электровзрывом вольфрамовых проводников в воздухе.

в продуктах взрыва вольфрамовых проводников присутствуют высшие оксиды вольфрама W_2O_7 и небольшое количество чистого W , который не вступил в реакцию. Точное наличие непрореагировавшего W было определено из дифрактограмм, не вошедших в материалы статьи. Также обращает на себя внимание полное отсутствие в порошках гидридов вольфрама и титана. Оксиды W формируются в одностадийном процессе, кислород воздуха подвергается пиролизу в плазме разряда и реагирует с парами металлов, образуя их оксиды, в том числе высшие.

Исследование порошков с помощью средств электронной микроскопии (рис. 4) обнаруживает сферическую форму и гладкую поверхность частиц порошка. Наряду с микронной фракцией в порошке присутствует большее количество

частиц размером менее 100 нм, что говорит о наноразмерном характере материала. Мелкие частицы имеют склонность оседать на более крупных с образованием отдельных агломератов, но все частицы, независимо от размера, сферические, что указывает на прохождение материала проводника через жидкое состояние и действие сил поверхностного натяжения. Энергии, введенной в проводник, достаточно для превращения в пар всей массы металла проводника. Разлет частиц при большой энергии, введенной в проводник, и последующее переохлаждение создают условия для формирования большого количества частиц оксидов. Такими условиями являются невысокая плотность пара в момент зародышеобразования и соответственно большое количество центров конденсации. Конечный диаметр частиц при этом уменьшается и

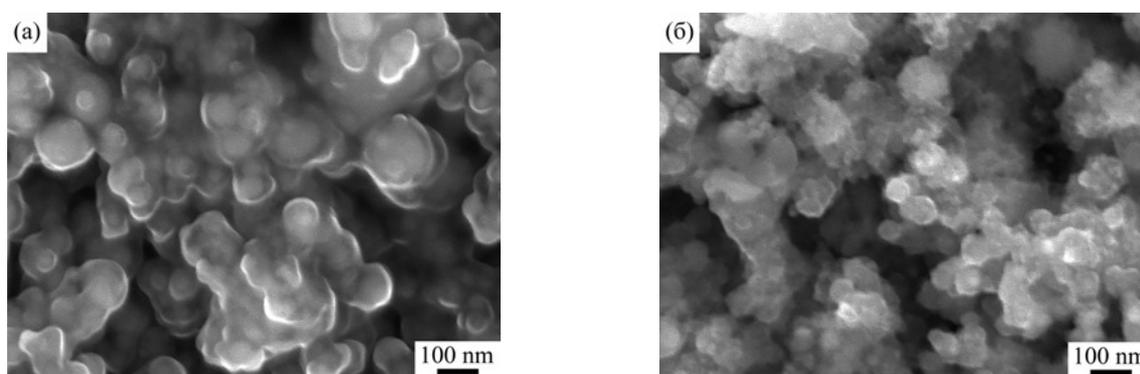


Рис. 4. Микрофотографии полученных электровзрывом проводников в воздухе порошков: (а) – титановые проводники; (б) – вольфрамовые проводники.

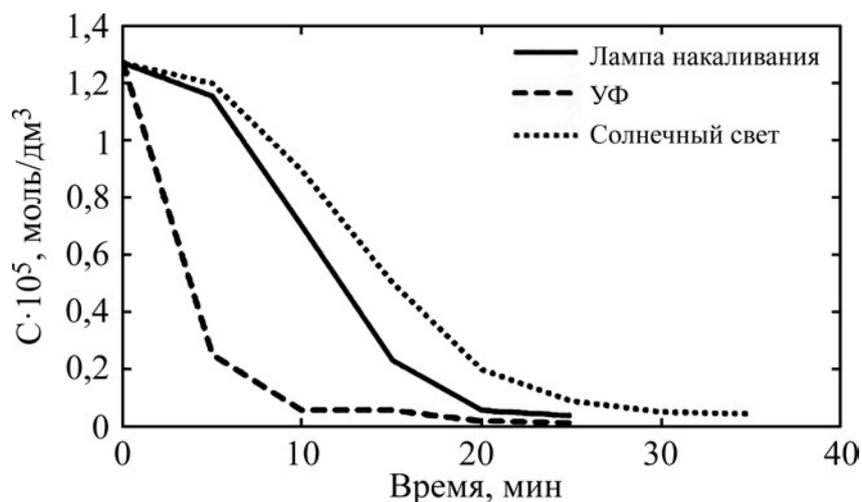


Рис. 5. Кинетические кривые фотокаталитического окисления МС с использованием электровзрывного WO_3 : лампа накаливания, УФ-облучение, экспозиция при освещении солнцем.

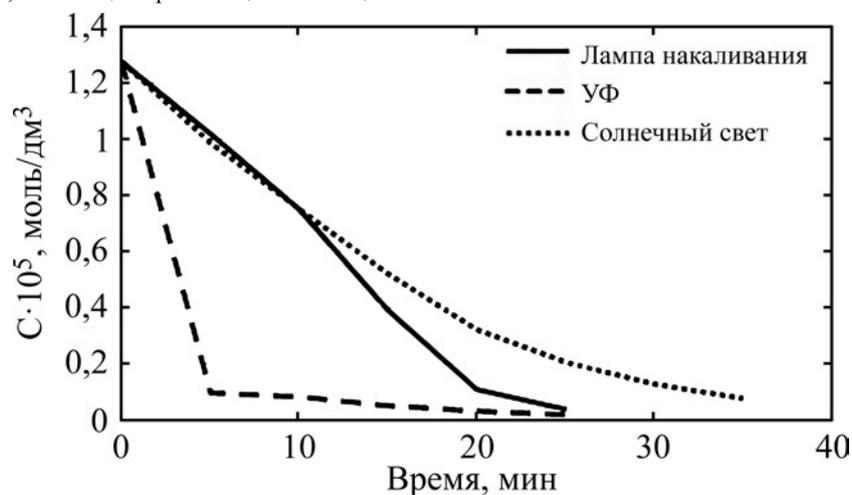


Рис. 6. Кинетические кривые фотокаталитического окисления МС с использованием электровзрывного TiO_2 : лампа накаливания, УФ-облучение, экспозиция при освещении солнцем.

Таблица 2. Средние значения скорости фотокаталитической реакции окисления метиленового синего с использованием электровзрывных оксидов титана и вольфрама (время облучения 30 мин)

Фотокатализатор	Условия облучения	Среднее значение скорости реакции, 10^{-5} моль/дм ³ ·с
$WO_3 + W_2O_7$	Лампа накаливания	5,41
	УФ	5,52
	Солнечный свет	5,36
TiO_2	Лампа накаливания	6,74
	УФ	5,47
	Солнечный свет	5,21

достигает нанодиапазона. В целом продукты ЭВП представляют собой микроразмерные частицы сферической формы с гладкой поверхностью. Наноразмерные фракции порошка оседают на более крупных частицах или образуют между собой микроразмерные агломераты.

Данные исследований по фотокаталитической активности полученных электровзрывом наноматериалов приведены на рис. 5 и 6 и в табл. 2. В частности, рис. 5 и 6 отображают кинетику реакции фотокаталитического окисления метиленового синего в присутствии триоксида вольфрама WO_3 и диоксида титана TiO_2 , полученных электровзрывным методом.

Как следует из этих графиков, оба катализатора демонстрируют высокую начальную скорость деградации красителя при ультрафиолетовом облучении. Тем не менее расчет средней скорости процесса (табл. 2) позволяет сделать вывод о том, что ее значения при использовании электро-взрывного оксида вольфрама WO_3 отличаются незначительно при различных вариантах облучения реактора, тогда как реакция с использованием полученного таким же образом диоксида титана характеризуется максимальным значением средней скорости при облучении лампой накаливания. Данные результаты свидетельствуют о том, что наноматериалы на основе триоксида вольфрама и диоксида титана, полученные методом электрического взрыва металлических проводников, обладают фотокаталитической активностью как в УФ-диапазоне, так и в видимой области спектра, что делает этот метод их получения перспективным для современных технологий, основанных на процессах фотокатализа.

ВЫВОДЫ

Экспериментальные результаты свидетельствуют, что оксидные наноматериалы, полученные методом электрического взрыва металлических проводников в воздухе, проявляют фотокаталитическую активность в реакциях окисления органических красителей, что открывает перспективы их применения, как и самого электровзрывного метода, в современных технологиях, основанных на процессах фотокатализа.

Продукты электровзрыва проводников из Ti и W , реализованного в энергетических условиях, достаточных для полного испарения проводника, представляют собой микро-, наноразмерные порошки, в которых доминирует наноразмерная составляющая, собранная в агломераты с высокой удельной поверхностью. Единственным продуктом разрушения титановых проводников

является диоксид TiO_2 . Продукты электровзрыва вольфрамовых проводников представляют собой смесь вольфрамового ангидрида WO_3 и высшего оксида W_2O_7 , что благоприятно сказывается на каталитической активности смеси.

Проверка на модельной реакции окисления метиленового синего показала, что продукты электровзрыва проводников из Ti и W проявляют каталитическую активность в широком спектральном диапазоне, включая видимый. Однако в солнечном излучении средняя скорость реакции окисления красителя с участием смеси $WO_3 + W_2O_7$ несколько выше по сравнению со средней скоростью, которую обеспечивает TiO_2 .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fujishima, A. and Honda, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 1972, т. 238, с. 37. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
2. Крюков, А.И., Строюк, А.Л., Кучмий, С.Я., Походенко, В.Д., *Нанопотокатализ*. Киев: Академперіодика, 2013. 618 с.
3. Shuo Wang, Zhu Ding, Xue Chang, Jun Xu, et al., Modified tano- TiO_2 based composites for environmental photocatalytic applications, *Catalysts*, 2020, vol. 10, p. 759.
4. Simonenko, N.P., Nikolaev, V.A. and Simonenko, E.P., Preparation of nanostructured titania thin films by sol-gel technology, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, no. 12, p. 1505.
5. MacWan, D.P., Dave, P.N. and Chaturvedi, S., A review on nano- TiO_2 sol-gel type syntheses and its applications, *J. Mater. Sci.*, 2011, vol. 46, no. 11, p. 3669. <https://doi.org/10.1007/S10853-011-5378-Y>
6. Романовская, Н., Манорика, П., Воробец, В., Колбасов, Г., и др., Влияние условий синтеза на фотоэлектрохимические и электрокаталитические свойства TiO_2 -наноструктур и TiO_2 -Au-нанокмпозитов, *ЭОМ*, 2021, 57, № 4, с. 1.
7. Ha-Rim Ana, So Young Parka, Jin Young Huhb, Hyeran Kim, et al., Nanoporous hydrogenated TiO_2 photocatalysts generated by underwater discharge plasma treatment for solar photocatalytic applications, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2017, vol. 211, p. 126.
8. Wahyuningsih, S., Purnawan, C., Saraswati, T., Pramono, E., et al., Visible light photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B using Ti/TiO_2 -NiO photoanode, *J. Environm. Protect.*, 2014, no. 5, p. 1630. <https://doi.org/10.4236/jep.2014.517154>
9. Беликов, М., Седнева, Т., Локшин, Э., Синтез, свойства и фотокаталитическая активность в видимом свете нестехиометрических композитов

- на основе диоксида титана, *Неорг. мат.*, 2020, т. 56, № 7, с. 762. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20060020>
10. Srivastava, V., Singh, P.K. and Singh, P.P., Recent advances of visible-light photocatalysis in the functionalization of organic compounds, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2022, vol. 50, 100488. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2022.100488>
 11. Christopher K. Prier, Danica A. Rankic and David W.C. MacMillan, Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: applications in organic synthesis, *Chem. Rev.*, 2013, vol. 113, no. 7, p. 5322 <https://doi.org/10.1021/cr300503r>
 12. Vaiano, V., Visible-light-active photocatalysts for environmental remediation and organic synthesis, *Photochem.*, 2021, vol. 1, p. 460. <https://doi.org/10.3390/photochem1030029>
 13. Ющишина, А., Смалько, А., Волков, Г., Поволоцкий, Е., и др., Изучение возможности получения нанесенных катализаторов при взрыве проводников в дисперсных носителях, *Теория, эксперимент, практика электроразрядных технологий*, 1995, с. 100.
 14. Boguslavskii, L., Sinchuk, A., Nazarova, N. and Ovchinnikova, L., Electrical explosion of conductors to produce nanosized carbides and to apply functional coatings, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2021, vol. 56, no. 5, p. 590.
 15. Адамчук, Ю., Чушак, С., Богуславский, Л., Синчук, А., Закономерности образования карбидов титана и вольфрама из продуктов электровзрывного разрушения проводников, *ЭОМ*, 2021, т. 57, № 6, с. 50.
 16. Воронова, Г., Перспективы применения электровзрывного порошка диоксида титана в фотокатализе, *Изв. Томского политехнич. унив.*, 2009, т. 314, № 3, с. 41.
 17. Lee, H.U., Lee, Y.-Ch, Lee, S.Ch, Park S.Y., et al., Visible-light-responsive bicrystalline (anatase/brookite) nanoporous nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts by plasma treatment, *Chem. Eng. J.*, 2014, vol. 254, p. 268. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.011>
 18. Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., et al., A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2012, vol. 125, p. 331.
 19. Ranjan, P., Suematsu, H. and Sarathi, R., Single step synthesis of WO₃ nanoparticles by wire explosion process and its photocatalytic behavior, *Nano Express*, 2021, vol. 2, no. 2, p. 1.

Summary

Oxides as a shape of micro- and nanosized powder, containing agglomerates of particles with a high specific surface, were obtained by means of electric Ti and W wire explosion in the air. An X-ray phase analysis showed that the only product of Ti destruction is TiO₂, while the electric explosion of W conductors results in the formation of WO₃ + W₂O₇ mixture, which tungsten anhydride WO₃ dominates in, and traces of a residual metallic W come across. The photocatalytic properties of electroexplosive powder were studied using a model oxidation reaction of methylene blue. It was revealed that both TiO₂ and the WO₃ + W₂O₇ mixture demonstrate catalytic activity within a wide spectrum of radiation, including the visible one. The catalytic activity of the WO₃ + W₂O₇ mixture under ultraviolet and incandescent lamp radiation was inferior to that of TiO₂, however, in the solar radiation, the rate of dye degradation with the participation of tungsten oxides is higher. In this case, the average rate of decreasing concentration of the dye in water containing a mixture of WO₃ + W₂O₇ depends but a little on the type of the radiation source.

Keywords: electric explosion of conductors, titanium and tungsten oxides, photocatalytic reactions