



(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 21/06 (2024.08); B01J 23/06 (2024.08); B01J 23/20 (2024.08); B01J 37/04 (2024.08); B01J 37/34 (2024.08); C02F 1/00 (2024.08)

(21)(22) Заявка: 2023126458, 16.10.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.10.2023Дата регистрации:
30.10.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.10.2023

(45) Опубликовано: 30.10.2024 Бюл. № 31

Адрес для переписки:

123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д.
1, НИЦ "Курчатовский институт", ДТЗиТ,
патентный отдел

(72) Автор(ы):

Буташин Андрей Викторович (RU),
Оруджев Фарид Фахреддинович (RU),
Муслимов Арсен Эмирбегович (RU),
Каневский Владимир Михайлович (RU),
Гаджиев Махач Хайрудинович (RU),
Тюфтяев Александр Семенович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение "Национальный
исследовательский центр "Курчатовский
институт" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Yang B., Ma Z., Wang Q., Yang J.
Synthesis and photoelectrocatalytic applications
of TiO₂/ZnO/Diatomite composites // Catalysts.
2022. V. 12. P. 268. Гаджиев М.Х., Оруджев
Ф.Ф., Муслимов А.Э., Ильичев М.В.
Фотокаталитические свойства в видимой
области света композиционных микрочастиц
Ti/TiN/TiO₂, полученных электродуговым
синтезом // Письма в (см. прод.)

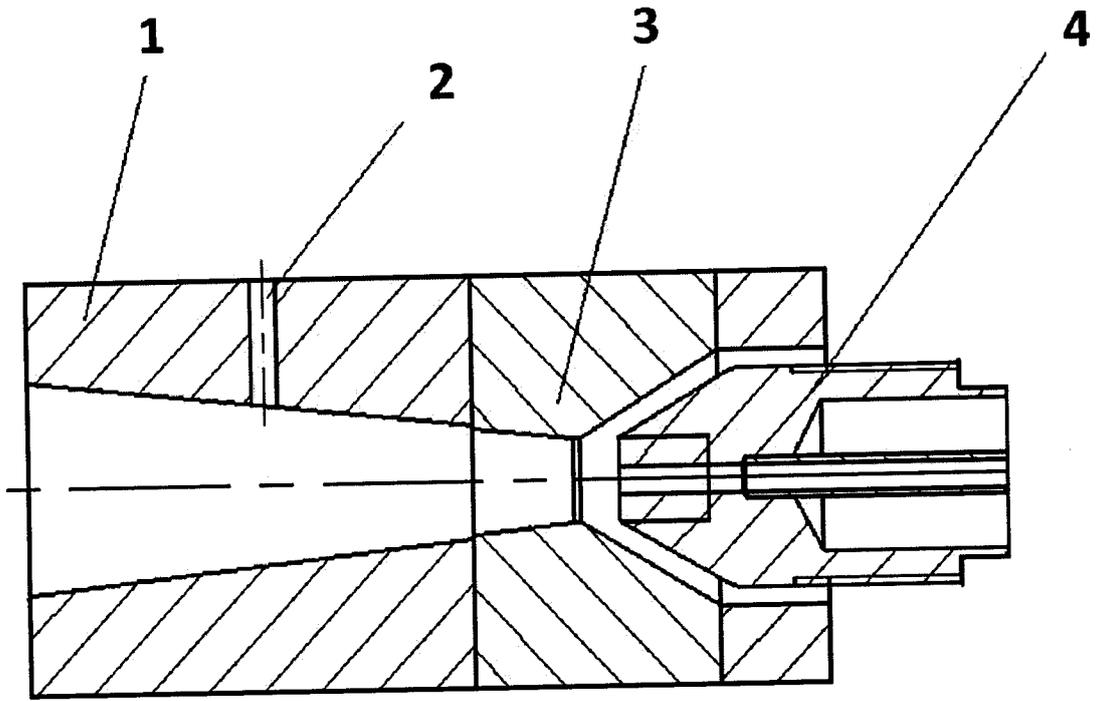
(54) Композитный порошковый фотокатализатор и способ его получения

(57) Реферат:

Изобретение относится к материалам для катализа и технологии получения катализаторов для экологического применения, а именно для каталитической фотодеструкции органических и неорганических соединений в растворах, например для фотодеструкции сточных вод. Описан композитный порошковый фотокатализатор для каталитической фотодеструкции органических и неорганических соединений в сточных водах, содержащий частицы носителя с окислами металлов, при этом он содержит металлы-носители Zn, Ti и окислы ZnO, TiO₂, Nb₂O₅ со следующим содержанием элементов (в ат.%): Zn - 40÷42; Ti - 3÷5; Nb - 1÷2;

O - 50÷55. Для получения композитного порошкового фотокатализатора применяют обработку исходных порошков композита в прианодной области генератора плазмы с использованием плазмотрона с вихревой стабилизацией и расширяющимся каналом. При этом в качестве исходных порошков используют тщательно перемешанную смесь микропорошков металлов Zn, Ti, Nb, взятых в соотношении Zn - 82÷84 ат.%; Ti - 15÷16 ат.%; Nb - 1,5÷2,5 ат.%; которую подают в плазмотрон с потоком инертного газа. Технический результат - создание катализатора с повышенной фотокаталитической активностью. 2 н. и 3 з.п. ф-лы, 1 пр., 1 табл., 8

ил.



Фиг. 1

(56) (продолжение):

ЖТФ. 2023. Т. 49. В.7. С. 3-7. RU 2683321 C1, 28.03.2019. RU 2764711 C1, 19.01.2022. Souza R.P., Ambrosio E., Souza M.T.F., Freitas Th., Ferrari-Lima A.M., Garcia J.C. Solar photocatalytic degradation of textile effluent with TiO₂, ZnO, and Nb₂O₅ catalysts: assessment of photocatalytic activity and mineralization // Environ. Sci. Pollut. Res. 2017. V. 24. P. 12691-12699. US 20100137130 A1, 03.06.2010. WO 2011132036 A1, 27.10.2011.

RU 2829486 C1

RU 2829486 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/06 (2006.01)
B01J 23/20 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
B01J 37/34 (2006.01)
C02F 1/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 21/06 (2024.08); *B01J 23/06* (2024.08); *B01J 23/20* (2024.08); *B01J 37/04* (2024.08); *B01J 37/34* (2024.08); *C02F 1/00* (2024.08)

(21)(22) Application: **2023126458, 16.10.2023**

(24) Effective date for property rights:
16.10.2023

Registration date:
30.10.2024

Priority:

(22) Date of filing: **16.10.2023**

(45) Date of publication: **30.10.2024** Bull. № 31

Mail address:

**123182, Moskva, pl. Akademika Kurchatova, d. 1,
NITS "Kurchatovskij institut", DTZiT, patentnyj
otdel**

(72) Inventor(s):

**Butashin Andrej Viktorovich (RU),
Orudzhiev Farid Fakhreddinovich (RU),
Muslimov Arsen Emirbegovich (RU),
Kanevskij Vladimir Mikhajlovich (RU),
Gadzhiev Makhach Khajrudinovich (RU),
Tyufyayev Aleksandr Semenovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
uchrezhdenie "Natsionalnyj issledovatel'skij
tsentr "Kurchatovskij institut" (RU)**

(54) **COMPOSITE POWDER PHOTOCATALYST AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: production of composite materials.

SUBSTANCE: invention relates to materials for catalysis and technology of producing catalysts for environmental application, specifically for catalytic photodegradation of organic and inorganic compounds in solutions, for example, for photodegradation of waste water. Described is a composite powder photocatalyst for catalytic photodegradation of organic and inorganic compounds in waste water, containing carrier particles with metal oxides, wherein it contains carrier metals Zn, Ti and oxides ZnO, TiO₂, Nb₂O₅ with the following content of elements (at.%): Zn—40–42; Ti—3–5;

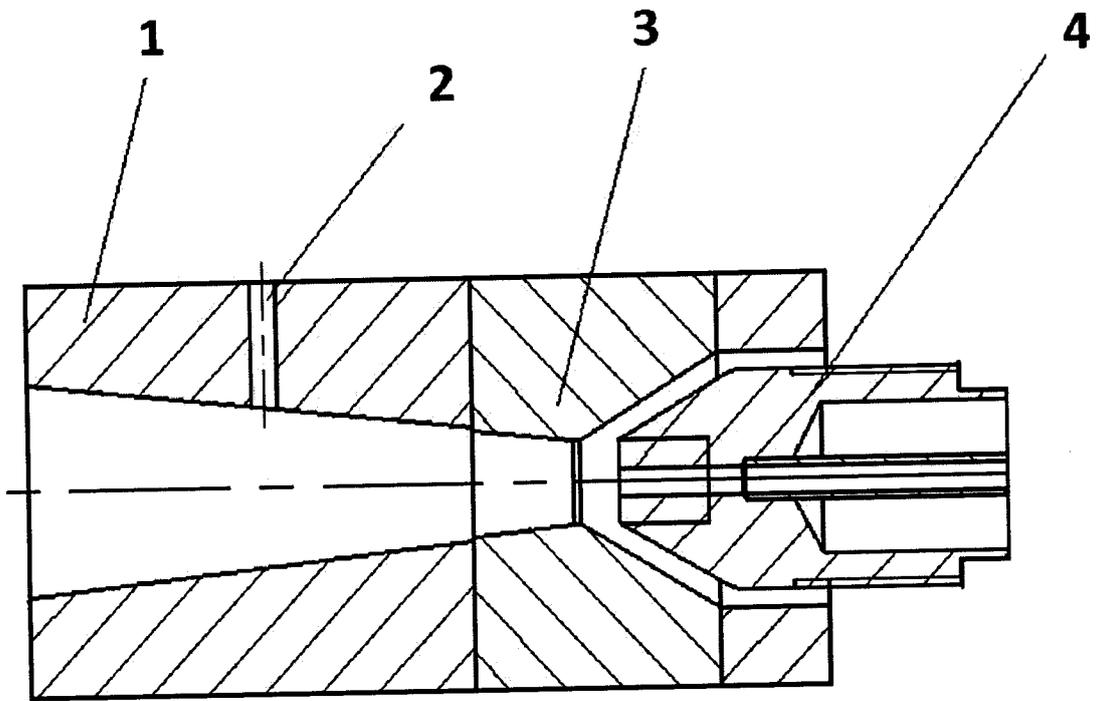
Nb—1–2; O—50–55. To obtain a composite powder photocatalyst, initial powders of the composite are processed in the anode region of the plasma generator using a plasmatron with vortex stabilization and an expanding channel. Initial powders used are a thoroughly mixed mixture of micropowders of metals Zn, Ti, Nb, taken in ratio Zn—82–84 at.%; Ti—15–16 at.%; Nb—1.5–2.5 at.%; which is fed into plasmatron with flow of inert gas.

EFFECT: creation of a catalyst with high photocatalytic activity.

5 cl, 1 ex, 1 tbl, 8 dwg

RU 2 829 486 C1

RU 2 829 486 C1



Фиг. 1

RU 2829486 C1

RU 2829486 C1

Изобретение относится к материалам для катализа и технологии получения катализаторов для экологического применения, а именно для каталитической фотодеструкции органических и неорганических соединений в растворе (сточных водах).

Известны катализаторы для очистки сточных вод текстильного производства методом фотокатализа на основе отдельно взятых оксидов TiO_2 , ZnO и Nb_2O_5 [1]. Недостатком такого подхода к очистке сточных вод является то, что применение каждого из катализаторов по отдельности не обеспечивает высокую скорость фотокатализа как из-за отсутствия синергии между компонентами, так и из-за отсутствия металлических фаз в катализаторе [2].

Учитывая полиморфизм диоксида титана и различия фотокаталитической активности различных форм, для повышения величины фотокаталитической активности в [3] предложено использовать нанопорошок редкой η -модификации диоксида титана. Однако анализ представленных в [3] данных однозначно указывает на небольшую величину фотокаталитической активности нанопорошка η -модификации диоксида титана (менее половины) по сравнению с предлагаемым в данном изобретении композите ($\text{Zn,Ti@ZnO/TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$), испытанном в аналогичных условиях. Кроме этого, в [3] установлено, что фотокаталитическая активность нанопорошка η -модификации диоксида титана проявляется только при УФ-облучении специальными лампами. Это повышает энергоемкость процесса очистки сточных вод, поскольку исключает использование естественного солнечного света. Если спроецировать способ использования предложенного в [3] фотокатализатора на масштаб промышленности, то массовое применение УФ-облучения в процессе очистки приведет к необходимости защиты зрения персонала и очистки цехов от ядовитого газообразного озона.

Для увеличения фотокаталитической активности порошка TiO_2 , на его основе создан композит TiO_2/C , а диоксид титана дополнительно легирован ионами Ti^{3+} и Cu^{1+} [4]. Так достигается восприимчивость такого фотокатализатора к излучению в видимом диапазоне спектра. Недостатком фотокатализатора на основе оксида титана [4] является сложность процесса и высокая стоимость используемых для получения фотокатализатора исходных веществ. Действительно, способ [4] состоит из осаждения прекурсора катализатора на основе оксида титана из сульфатного раствора титана, дополнительно содержащего раствор сульфата меди. Осаждение производят раствором гидроксида натрия или калия, содержащим раствор оксалата натрия, калия, аммония или их смеси. После этого проводят отмывку от сульфат-ионов, смешение в условиях, обеспечивающих кавитацию жидкой фазы, с раствором органического вещества (например, янтарной кислоты, пентаэритрита, этиленгликоля, полиэтиленгликоля или глицина), сушку размолот в порошок продукта до необходимой фракции и нагревом до температуры не выше 400°C в течение времени, при котором содержание углерода в фотокатализаторе становится равным 0,01-2 мас. %.

Известен фотокатализатор для очистки сточных вод на основе композиции TiO_2 , ZnO , Ag на поверхности стеклянных шаров микронных размеров [5], который можно рассматривать так аналог предлагаемого изобретения в части вещества. Недостатком этого аналога [5] является сложная многостадийная процедура его приготовления, а также необходимость использовать цемент для нанесения композитного фотокатализатора на поверхность стеклянных шаров. Согласно [5], масса цемента в 20 раз превосходит общую массу фотокатализаторов TiO_2 и ZnO , препятствуя процессу фотокатализа за счет интенсивного поглощения света. Также разработана полезная модель для очистки воды от органических загрязнений при помощи фотокаталитической

реакции деструкции под действием УФ-света в присутствии катализатора из диоксида титана или оксида цинка [6]. Согласно этой модели-аналогу, фотокатализатор состоит из частиц сферической формы диаметром 1-30 нм и нанесенного на его поверхность наноразмерного слоя фотокаталитического материала - оксида металла. Используются частицы на основе SiO_2 с закрытыми внутренними порами, на поверхности каждой частицы сформированы выпуклости, выполненные в виде полусфер диаметром 1/50-1/20 от диаметра частицы. К недостаткам этого фотокатализатора [6] следует отнести низкую восприимчивость к излучению в видимом диапазоне спектра, хотя предполагается его работа при солнечном свете. Кроме этого, разработанный в [6] фотокатализатор определенно предназначен для фотодеструкции нерастворимых в воде углеводородов - очистки поверхности акваторий от разлива дизельного топлива или нефти, а не сточных вод - растворов различных примесей в воде.

К недостаткам фотокатализатора-аналога, предложенного авторами [7] для очистки сточных вод текстильного производства, следует также отнести низкую восприимчивость к излучению в видимом диапазоне спектра; процесс очистки активен только при УФ-освещении контейнера с загрязненной водой и фотокатализатором. По конструкции самого фотокатализатора можно найти сходство с техническим решением [6]: авторы [7] предлагают композитный материал в виде носителя из сферических полых углеродных наночастиц, покрытых снаружи слоем фотокатализатора TiO_2 .

Другое техническое решение фотокатализатора на основе TiO_2 позволяет использовать энергию света во всем УФ-видимом диапазоне для разложения загрязнений в сточных водах [8]. Предлагается нанокompозит для фотокатализа, который содержит: наночастицы, включающие TiO_2 (рутил или анатаз или брукит), имеющие плоскость решетки (101); промежуточный слой проводника электронов, окружающий наночастицы; и слой внешней оболочки, включающий соединение дихалькогенида переходного металла (например MoS_2), окружающее промежуточный слой проводника электронов. Такой композитный фотокатализатор [8] способен разлагать органические отходы, содержащиеся в сточных водах, при УФ-видимом освещении контейнера и является аналогом предлагаемого изобретения. К недостаткам композитного фотокатализатора [8] следует отнести то, что метод его получения крайне сложен, дорог и непродуктивен: необходимо использование гидротермального синтеза для нанесения слоев различного состава, благородных металлов Pt, Au, Ag, а также ядовитых реактивов - TiCl_4 .

Известен фотокатализатор для очистки сточных вод на основе композиции наночастиц TiO_2 и ZnO на поверхности частиц пористого минерала диатомита (осадочная порода на основе гидратированного кремнезема) [9], который можно рассматривать так прототип предлагаемого изобретения в части вещества. Для оценки фотокаталитической активности композита $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{диатомит}$ в [9] использовали водный раствор соединения $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (метилевый синий - МС) и оценивали степень его декомпозиции (увеличение величины оптического пропускания) в зависимости от времени экспозиции раствора излучением лампы УФ-видимого диапазона (Фиг. 2). Хотя использовали нанопорошки TiO_2 и ZnO , для которых характерно высокое значение отношения поверхности частиц к их объему, анализ спектров (Фиг. 2) однозначно указывает на небольшую величину фотокаталитической активности композита $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{диатомит}$ (величина коэффициента $k \approx 0.012 \text{ мин.}^{-1}$) из-за отсутствия металлических фаз в катализаторе [2].

Технической задачей изобретения является создание катализатора, в котором присутствуют металлические частицы.

Техническим результатом является создание катализатора с фотокаталитической активностью превышающей указанный параметр прототипа.

5 Поставленные техническая задача и результат достигаются в композитном порошковом фотокатализаторе, содержащем частицы носителя с окислами металлов, который содержит металлы носители Zn, Ti и окислы ZnO, TiO₂, Nb₂O₅ со следующим содержанием элементов (в ат.%): Zn - 40÷42; Ti - 3÷5; Nb - 1÷2; O - 50÷55.

Способ получения названного композитного порошкового фотокатализатора.

10 Известен способ получения порошкообразного композитного фотокатализатора TiN/TiO₂ на основе коммерческого порошка металлического титана микронных размеров. Сущность способа получения порошкообразного композитного катализатора TiN/TiO₂ из порошка микрочастиц титана заключается в том, что его подают вместе с
15 потоком транспортирующего азота в анод плазмотрона (Фиг. 1) с расширяющимся газоразрядным трактом, находящегося в открытой атмосфере и работающего в режиме постоянного тока [10]. Этот способ взят в качестве прототипа изобретенного способа.

К недостаткам способа относится то, что он разработан только для металлического микропорошка титана, а анализ спектров фотодеструкции водного раствора МС
20 однозначно указывает на сравнительно небольшую величину фотокаталитической активности получаемого этим способом композита TiN/TiO₂@Ti (величина коэффициента $k \approx 0.02 \text{ мин.}^{-1}$) [10].

Технической задачей изобретения является создание эффективного способа получения композитного порошкового фотокатализатора, содержащего частицы носителя с
25 окислами металлов и характеризующегося тем, что он содержит металлы носители Zn, Ti и окислы ZnO, TiO₂, Nb₂O₅ со следующим содержанием элементов (в ат.%): Zn - 40÷42; Ti - 3÷5; Nb - 1÷2; O - 50÷55.

Техническим результатом изобретения является получение порошкообразного фотокатализатора с высокой величиной фотокаталитической активности из дешевого
30 сырья при высоком значении объема выхода готовой продукции, что позволит применить предлагаемый способ в промышленных масштабах.

Поставленные техническая задача и результат достигаются в результате того, что в способе изготовления композитного порошкового фотокатализатора, включающего
35 обработку исходных порошков композита в прианодной области генератора плазмы с использованием плазмотрона с вихревой стабилизацией и расширяющимся каналом, в качестве исходных порошков используют тщательно перемешанную смесь микропорошков металлов Zn, Ti, Nb, взятых в соотношении Zn - 82÷84 ат.%; Ti - 15÷16 ат.%; Nb - 1,5÷2,5 ат.%; которую подают в плазмотрон с потоком инертного газа.

40 В качестве инертного газа используют аргон. Скорости подачи в плазмотрон Ag и смеси микропорошков металлов Zn, Ti, Nb, соответственно 0.18÷0.22 г с⁻¹ и 0.2÷0.3 г с⁻¹, сила тока дуги 148÷152 А, а расход Ar через сопло плазмотрона 0,9÷1.2 г с⁻¹. Размер частиц микропорошков металлов Zn, Ti, Nb 100÷200 мкм.

Существо изобретения поясняется на фигурах и в таблице.

45 Фиг. 1 Схема плазмотрона постоянного тока для реализации способа получения композитного фотокатализатора.

Фиг. 2. Зависимость от времени степени декомпозиции МС в растворе с различными по составу фотокатализаторами TiO₂/ZnO/диатомит при освещении раствора лампой

УФ-видимого света (а) и графики линейной аппроксимации кинетики этой декомпозиции МС в растворе [9].

Фиг.3. Картина рентгеновской дифракции синтезированного композиционного фотокатализатора $Zn,Ti@ZnO/TiO_2/Nb_2O_5$. Обозначения: ∇ - ZnO , \circ - TiO_2 , \star - Nb_2O_5 .

Фиг. 4. Электронно-микроскопическое изображение (а) и карта распределения элементов по данным ЭРМ (б) композиционного фотокатализатора $Zn,Ti@ZnO/TiO_2/Nb_2O_5$. Элементы Zn и O равномерно распределены по всей поверхности микрочастицы.

Фиг. 5. Кривые фотодегградации МС под действием УФ-видимого и видимого света (а), полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых фотодегградации МС с использованием композиционного фотокатализатора $Zn,Ti@ZnO/TiO_2/Nb_2O_5$ (б).

Табл. Сравнение констант К скорости фотодегградации МС в растворе с использованием композиционного фотокатализатора $Zn,Ti@ZnO/TiO_2/Nb_2O_5$ и фотокатализатора-прототипа - композит TiO_2/ZnO /диатомит.

Способ реализуют в плазмотроне, содержащем анод 1, в котором выполнен канал 2 для подачи смеси микропорошков металлов Zn, Ti и Nb с транспортирующим газом Ar, сопло 3 для подачи плазмообразующего газа Ar и катод 4 (Фиг. 1). Микропорошки металлов Zn, Ti, Nb «ОС.Ч.» сначала взвешивают в соотношении $\sim 85.5/11.6/2.9$, затем тщательно перемешивают в пластиковой таре. Полученную однородную смесь микропорошков металлов с транспортирующим газом Ar вводят в анод плазмотрона постоянного тока с вихревой стабилизацией и расширяющимся каналом выходного электрода, генерирующий на выходе слабо расходящуюся плазменную струю аргона диаметром $D=8\div 10$ мм (Фиг. 1).

Синтез порошка фотокатализатора проводят в открытой атмосфере под воздействием плазмы со среднemasсовой температурой в диапазоне 4000-10000°С. Так достигается упрощение способа получения порошкообразного композитного фотокатализатора на основе оксидов цинка, титана и ниобия.

Коэффициент фотокаталитической активности до значения $k\approx 0.13$ мин.⁻¹e обеспечивается как в результате синергии действий трех известных фотокаталитических широкозонных полупроводников ZnO , TiO_2 , Nb_2O_5 , так и наличия в составе композита металлических фаз (Zn и Ti).

Разработанный способ его производства (дешевизна сырья, высокие значения выхода годного материала) может использоваться в промышленных масштабах. Сам полученный композитный фотокатализатор $Zn,Ti@ZnO/TiO_2/Nb_2O_5$ более эффективен по сравнению с аналогами и прототипом, несмотря на использование дешевых исходных микропорошков металлов, а не дорогих нанопорошков.

Микроскопические исследования полученных порошков фотокатализатора $Zn,Ti@ZnO/TiO_2/Nb_2O_5$ проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL (Япония), оснащенный энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором (ЭРМ). Съемка рентгеновских дифрактограмм проведена на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 (Япония) в $Co-K_\alpha$ излучении с применением β -фильтра. Для расшифровки дифрактограмм использовали программу MIS&S.

Фотокаталитические характеристики образцов $Zn,Ti@ZnO/TiO_2/Nb_2O_5$ оценивали по фотодегградации МС в водном растворе (1 мг/л). Эксперименты проводили при видимом облучении (металл-галогеновая лампа мощностью 70 Вт (Osram)) и УФ-видимом облучении (ртутная лампа высокого давления мощностью 250 Вт (Phillips))

без отсекающих светофильтров. В реакторе поддерживали постоянную температуру 26°C. Перед включением света кювету помещали в темноту до достижения адсорбционно-десорбционного равновесия. Перед началом эксперимента суспензию подвергали ультразвуковой обработке (УЗ-ванна, 60 Вт, 40 кГц) в течение 3 мин. для дегазации фотокатализатора. Весь последующий процесс осуществлялся при перемешивании на магнитной мешалке. Источник света располагали над реактором на расстоянии 10 см. Отбор проб (5 мл) проводили каждые 15 мин., частицы отделяли от раствора центрифугированием в течение 2 мин. на лабораторной центрифуге ПЭ-6926 (ООО «Экротхим»). Концентрацию МС измеряли с помощью спектрофотометра СФ-2000 по характерному пику поглощения МС при длине волны 663.7 нм. После измерения раствор сливали обратно в реактор и продолжали процесс. Для сравнения раствор МС тестировался в аналогичных условиях без фотокатализатора (фотолиз). Концентрацию МС определяли по закону Бугера-Ламберта-Бера.

Пример получения композитного фотокатализатора $Zn, Ti @ ZnO/TiO_2/Nb_2O_5$ предлагаемым способом и его характеристики.

Способ осуществляли в плазмотроне, схема которого представлена на фиг. 1

Микропорошки металлов Zn, Ti, Nb «ОС.Ч.» сначала были взвешены в соотношении ~85.5/11.6/2.9, а затем тщательно перемешаны в пластиковой таре. Полученную однородную смесь микропорошков металлов с транспортирующим газом Ar вводили в анод плазмотрона постоянного тока с вихревой стабилизацией и расширяющимся каналом выходного электрода, генерирующий на выходе слабо расходящуюся плазменную струю аргона диаметром $D=8\div 10$ мм (Фиг. 1). В процессе получения порошка применяли скоростную видеокамеру «Motion Pro», спектрометры «AvaSpec 2458» и «AvaSpec 3648», микропирометр «FMP 1001».

Синтез порошка катализатора $Zn, Ti @ ZnO/TiO_2/Nb_2O_5$ проводили в открытой атмосфере под воздействием плазмы со среднемаассовой температурой в диапазоне 4000-10000°C. При этом скорости подачи в плазмотрон Ar и смеси микропорошков металлов Zn, Ti, Nb, соответственно $0.18\div 0.22$ г с⁻¹ и $0.2\div 0.3$ г с⁻¹, сила тока дуги 148÷152 А, а расход аргона через сопло плазмотрона $0,9\div 1.2$ г с⁻¹. Размер частиц микропорошков металлов Zn, Ti, Nb 100÷200 мкм. При этом выход годного фотокатализатора $Zn, Ti @ ZnO/TiO_2/Nb_2O_5$ составил не менее 0.1 г с⁻¹.

По данным рентгеновской диагностики (Фиг. 3) микрочастицы порошка фотокатализатора после плазменной обработки представляют собой композиционную структуру $Zn, Ti @ ZnO/TiO_2/Nb_2O_5$ содержащую как металлические, так и оксидные фазы: гексагональные Zn и Ti (JCPDS card no. 44-1294), гексагональную фазу цинкита ZnO, рутил TiO₂ (JCPDS card no. 21-1276), моноклинный Nb₂O₅.

После плазменной обработки смеси исходных порошков металлов по данным РЭМ (Фиг. 4) формируются микрочастицы композита без определенной формы размерами в диапазоне 100÷200 мкм, основу которых составляет "мохообразный" ZnO с титан- и ниобий-содержащими включениями как в виде металлов, так и оксидов различных размеров. Элементный состав, усредненный по всем изученным порциям порошкообразного композита, дает следующие соотношения (в ат.%): Zn - 40÷42; Ti - 3÷5; Nb - 1÷2; O - 50÷55. Сравнение составов смеси исходных порошков и продукта плазменной обработки демонстрирует относительное уменьшение содержания цинка в синтезированном композиционном фотокатализаторе, в сравнении с исходным составом смеси металлических порошков. Рыхлый оксид цинка легко увлекается

вихревыми потоками на периферию плазменной струи и возгоняется в окружающую среду, частично осажаясь на стенках плазмотрона.

Для оценки фотокаталитических характеристик композита $Zn,Ti@ZnO/TiO_2/Nb_2O_5$ в качестве типичного загрязнителя раствора был выбран краситель МС: полученные материалы были протестированы в качестве фотокатализатора в процессе деструкции красителя МС при облучении УФ-видимым светом. Результаты представлены на Фиг. 5. После проведения темновой стадии до достижения адсорбционно-десорбционного равновесия уменьшение концентрации МС за 60 мин. эксперимента составило порядка 25%, что свидетельствует о высокой адсорбционной способности материала по отношению к МС. При облучении УФ-видимым светом практически полное разложение красителя (99.2%) было достигнуто за 35 мин.. За то же время без использования катализатора разложилось только 54.1%. Константа скорости фотодегградации МС рассчитывалась по углу наклона линеаризованных кинетических кривых $\ln(C/C_0)-t$ с использованием модели Ленгмюра-Хиншельвуда [11]. Фиг. 5б показывает, что в присутствии фотокатализатора $Zn,Ti@ZnO/TiO_2/Nb_2O_5$ скорость реакции при УФ-видимом облучении увеличивается в 6.9 раз относительно фотолиза. Достигнута рекордно-высокая скорость (константа скорости $\sim 1.3 \cdot 10^{-1} \text{ мин.}^{-1}$) фотодегградации МС в растворе. При облучении системы видимым светом 99.8% МС разложилось за 105 мин., тогда как в эксперименте без катализатора за то же время разложилось всего 49.9% красителя. При этом скорость реакции увеличилась в 4.9 раз в сравнении с процессом фотолиза.

Таким образом, показано, что полученный композитный микропорошок $Zn,Ti@ZnO/TiO_2/Nb_2O_5$, состоящий из полупроводников с шириной запрещенной зоны 3.0-3.4 эВ [12] на металлической основе, проявляет высокую фотокаталитическую активность при облучении видимым светом и высокую активность при облучении УФ-видимым светом. По своей фотокаталитической активности полученный композитный микропорошок $Zn,Ti@ZnO/TiO_2/Nb_2O_5$ существенно превосходит известный фотокатализатор на основе композита ZnO/TiO_2 /диатомит, выбранный в качестве прототипа, что подтверждается данными приведенными в таблице.

№	Состав фотокатализатора	$K, \text{ мин.}^{-1}$	Источник
1.	$Zn,Ti@ZnO/TiO_2/Nb_2O_5$	0,13	Настоящее изобретение
2.	$TiO_2(30\%)/ZnO(10\%)/$ диатомит	0,012	[9]
3.	$TiO_2(20\%)/ZnO(10\%)/$ диатомит	0,010	[9]
4.	$TiO_2(10\%)/ZnO(10\%)/$ диатомит	0,008	[9]
5.	$TiO_2(40\%)/ZnO(10\%)/$ диатомит	0,007	[9]

Результаты проведенных испытаний подтверждают практическую применимость фотокатализатора $Zn,Ti@ZnO/TiO_2/Nb_2O_5$ для решения экологических задач и способа его производства (дешевизна сырья, высокие значения выхода годного материала) в промышленных масштабах. Сам полученный композитный фотокатализатор $Zn,Ti@ZnO/$

TiO₂/Nb₂O₅ более эффективен по сравнению с аналогами и прототипом, несмотря на использование дешевых исходных микропорошков металлов, а не дорогих нанопорошков.

ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

- 5 1. Souza R.P., Ambrosio E., Souza M.T.F., Freitas Th., Ferrari-Lima A.M., Garcia J.C. Solar photocatalytic degradation of textile effluent with TiO₂, ZnO, and Nb₂O₅ catalysts: assessment of photocatalytic activity and mineralization // Environ. Sci. Pollut. Res. 2017. V. 24. P. 12691-12699.
- 10 2. Orudzhev, F.F., Isaev, A.B., Shabanov, N.S., Gasanova, F.G., Idrisova, A.K., Babaeva, D.P. Photoelectrocatalytic Oxidation of Phenol on Silver Loaded TiO₂Nanotube Array at High Oxygen Pressure under Luminescent Light Irradiation // Int. J. Electrochem. Sci. 2018. V. 13, P. 4548-4560.
3. Патент RU 2469788,. Фотокатализатор на основе наноразмерной η-модификации диоксида титана, МПК В01J 21/06, опубл. 20.12.2012.
- 15 4. Патент RU 2508938, Фотокатализатор на основе оксида титана и способ его получения, МПК В01J 21/06, опубл. 10.03.2014.
5. Kurup D.S. Photocatalytic composition for water purification // Patent US 10183277 B2. Publ. 22.01.2019.
- 20 6. RU 120962, Фотокатализатор, // МПК C02F 1/00, опубл. 10.10.2012.
7. Gao X, Lou T. Liu J. Zhang X. Li Q. Preparation method of spherical HCNs@TiO₂ photocatalyst and application of spherical HCNs@TiO₂photocatalyst in dye wastewater // Patent CN 113731390 (A). Publ. 03.12.2021.
8. Patent Application. KR 20220105140 (A), TiO₂ Nanocomposite for photocatalyst containing TiO₂ having a (101) lattice plane and a transition metal dichalcogenide compound a hydrothermal synthesis method for photocatalytic nanocomposite manufacturing method and organic waste decomposition method using the same, МПК В01J 21/06, опубл. 26.07.2022.
- 25 9. Yang B., Ma Z., Wang Q., Yang J. Synthesis and photoelectrocatalytic applications of TiO₂/ZnO/Diatomite composites // Catalysts. 2022. V. 12. P. 268.
- 30 10. Гаджиев М.Х., Оруджев Ф.Ф., Муслимов А.Э., Ильичев М.В. Фотокаталитические свойства в видимой области света композиционных микрочастиц Ti/TiN/TiO₂, полученных электродуговым синтезом // Письма в ЖТФ. 2023. Т. 49. В.7. С. 3-7.
11. Agafonov A.V., Redozubov A.A., Kozik V.V., Kraev A.S. Photocatalytic activity of titania nanopowders prepared by a sol-gel process at various pHs // Rus. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. №8. P. 906-912.
- 35 12. Provenzano P.L., Jindal G.R., Sweet J.R., White W.B. Flame-excited luminescence in the oxides Ta₂O₅, Nb₂O₅, TiO₂, ZnO, and SnO₂ // J. Luminescence. 2001. V. 92. Is. 4. P. 297-305.

40 (57) Формула изобретения

1. Композитный порошковый фотокатализатор для каталитической фотодеструкции органических и неорганических соединений в сточных водах, содержащий частицы носителя с окислами металлов, отличающийся тем, что он содержит металлы-носители Zn, Ti и окислы ZnO, TiO₂, Nb₂O₅ со следующим содержанием элементов (в ат.%): Zn - 40÷42; Ti - 3÷5; Nb - 1÷2; O - 50÷55.
- 45 2. Способ получения композитного порошкового фотокатализатора по п.1, включающий обработку исходных порошков композита в прианодной области генератора плазмы с использованием плазмотрона с вихревой стабилизацией и

расширяющимся каналом, отличающийся тем, что в качестве исходных порошков используют тщательно перемешанную смесь микропорошков металлов Zn, Ti, Nb, взятых в соотношении Zn - 82÷84 ат.%; Ti - 15÷16 ат.%; Nb - 1,5÷2,5 ат.%; которую подают в плазмотрон с потоком инертного газа.

5 3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что в качестве инертного газа используют аргон.

4. Способ по пп. 2 и 3, отличающийся тем, что скорости подачи в плазмотрон Ag и смеси микропорошков металлов Zn, Ti, Nb соответственно $0.18\div 0.22 \text{ г}\cdot\text{с}^{-1}$ и $0.2\div 0.3 \text{ г}\cdot\text{с}^{-1}$,
10 сила тока дуги 148÷152 А, а расход Ag через сопло плазмотрона $0,9\div 1.2 \text{ г}\cdot\text{с}^{-1}$.

5. Способ по п. 2, отличающийся тем, что размер частиц микропорошков металлов Zn, Ti, Nb 100÷200 мкм.

15

20

25

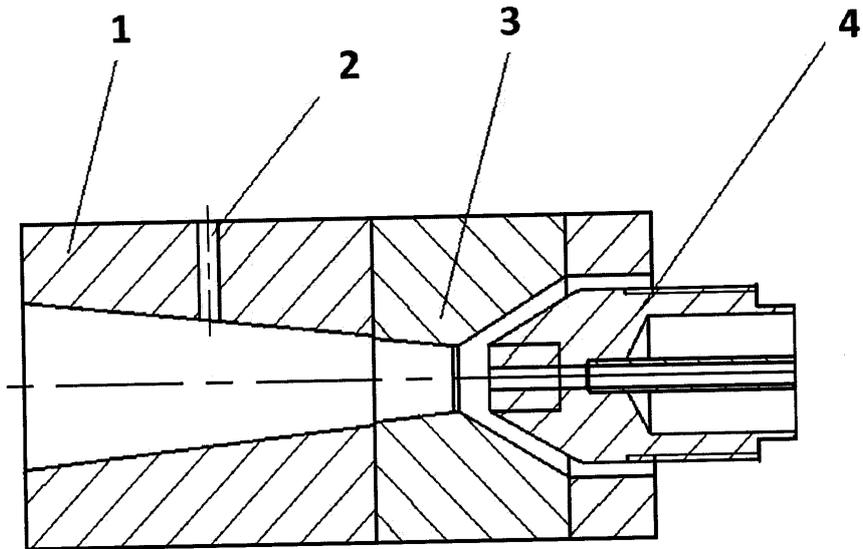
30

35

40

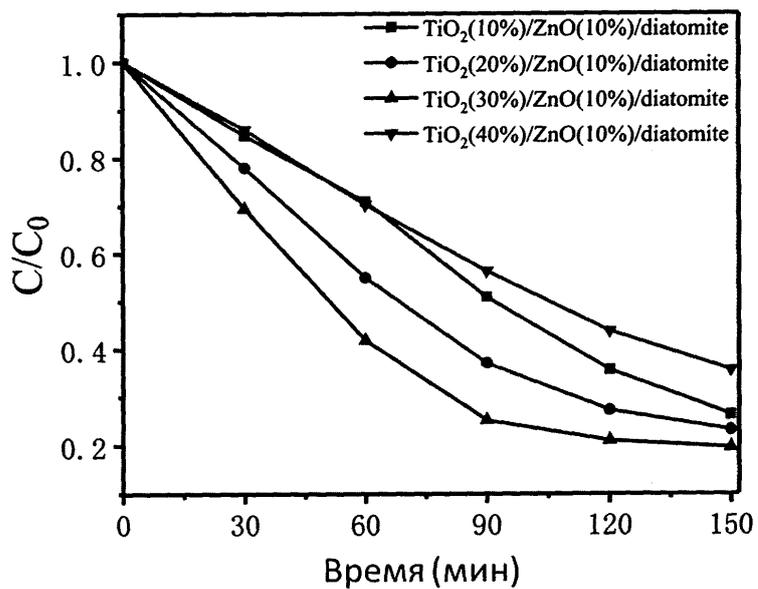
45

1

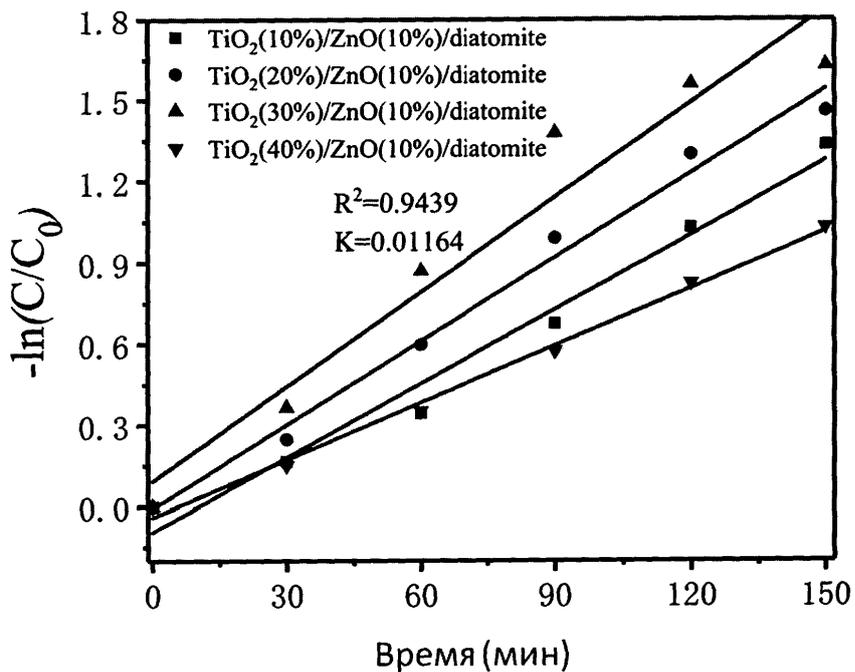


Фиг. 1

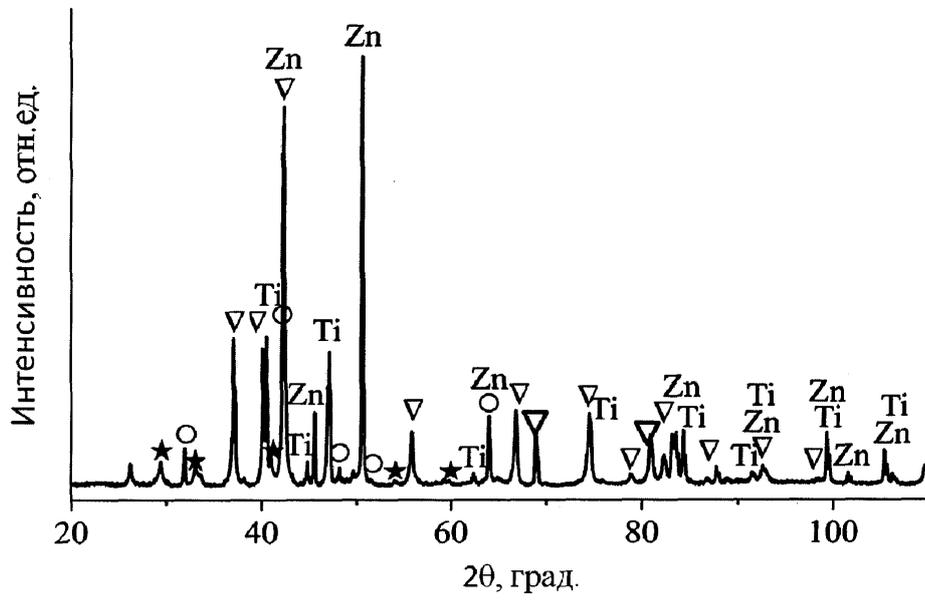
2



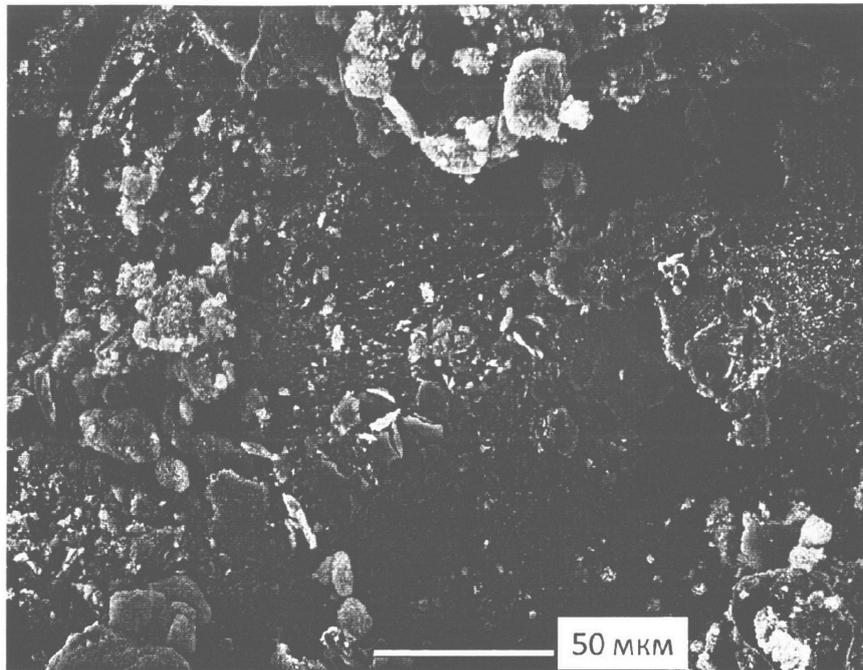
Фиг. 2 а



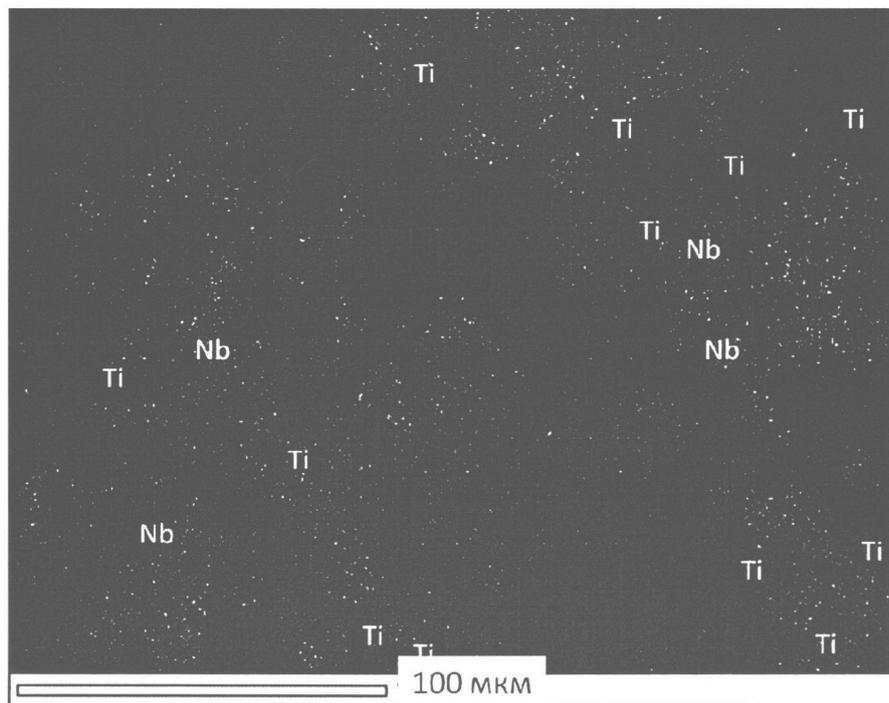
Фиг. 2 б



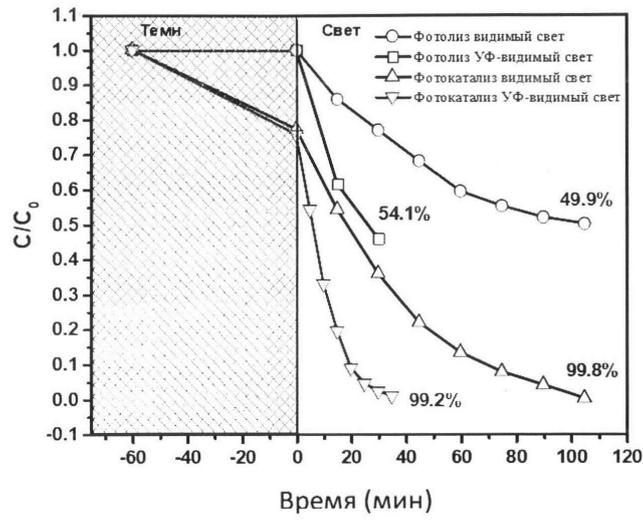
Фиг. 3



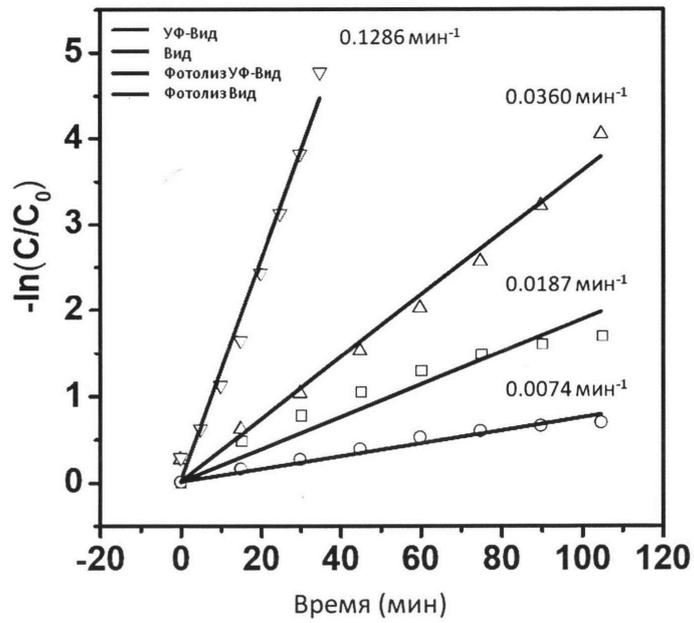
Фиг 4 а



Фиг 4 б



Фиг. 5 а



Фиг. 5 б