

Получение высокодисперсного порошка оксида цинка путем сжигания смеси нитрата цинка с глицином и его применение для фотокаталитического разложения фенола

© 2023

Амосов Александр Петрович^{*1,3}, доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы»
Новиков Владислав Александрович^{1,4}, кандидат технических наук,
доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы»

Качкин Егор Максимович^{1,5}, студент

Крюков Никита Алексеевич^{1,6}, студент

Титов Александр Андреевич^{1,7}, студент

Соснин Илья Михайлович^{2,8}, младший научный сотрудник
НИИ прогрессивных технологий

¹Самарский государственный технический университет, Самара (Россия)

²Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

*E-mail: mvm@samgtu.ru
egundor@yandex.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1994-5672>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8052-305X>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4745-2237>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6900-4278>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8707-6523>

⁸ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5302-3260>

Поступила в редакцию 13.07.2022

Принята к публикации 02.05.2023

Аннотация: В работе подробно исследуются процессы и продукты горения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) порошка оксида цинка ZnO из смесей таких распространенных реагентов, как окислитель нитрат цинка и восстановитель (топливо) глицин, а также применение синтезированного высокодисперсного субмикронного и наноразмерного порошка ZnO для фотокаталитического разложения фенола под действием ультрафиолетового облучения. Сжигался водный раствор смеси реагентов (процесс СВС-Р или Solution Combustion Synthesis – SCS) и гель из смеси исходных сухих реагентов, полученный при их увлажнении за счет гигроскопичности (процесс СВС-Г или Gel Combustion Synthesis – GCS). Исследовались фазовый и химический составы, структура продуктов горения, влияние на них и на их фотокаталитическую активность таких факторов, как обжиг в окислительной воздушной среде (прокаливание) и измельчение в барабанной шаровой и планетарно-центробежной мельницах, а также в ступке. Показано, что прокаливание существенно повышает фотокаталитическую активность продуктов горения за счет значительного уменьшения примеси углерода в остатках несгоревшего топлива, а измельчение в мельницах уменьшает фотокаталитическую активность за счет загрязнения железом и укрупнения агломератов частиц ZnO. Разница между фотокаталитической активностью продуктов СВС-Г и СВС-Р в разложении фенола заметна только на начальной стадии ультрафиолетового облучения, затем эта разница исчезает. Обсуждается направление дальнейшего исследования для существенного повышения фотокаталитической активности синтезируемого при горении оксида цинка с целью его эффективного использования для разложения фенола под действием видимого света.

Ключевые слова: высокодисперсный порошок оксида цинка; оксид цинка; смесь нитрата цинка с глицином; фотокаталитическое разложение фенола; горение; самораспространяющийся высокотемпературный синтез; ZnO.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту № 22-29-00287.

Для цитирования: Амосов А.П., Новиков В.А., Качкин Е.М., Крюков Н.А., Титов А.А., Соснин И.М. Получение высокодисперсного порошка оксида цинка путем сжигания смеси нитрата цинка с глицином и его применение для фотокаталитического разложения фенола // *Frontier Materials & Technologies*. 2023. № 2. С. 9–33. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-2.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время особую остроту приобрела проблема загрязнения и очистки сточных вод от такого высокотоксичного органического соединения, как фенол C_6H_5OH и его производные [1]. Среди многих способов очистки вод от данного загрязнителя наиболее эффективным и экологичным считается использование фотокатализаторов – ма-

териалов, разлагающих органические загрязнители под действием электромагнитного излучения (видимого или ультрафиолетового света) без образования остаточных токсичных соединений. Одним из наиболее перспективных в применении в качестве гетерогенного фотокаталитического материала для разложения органических загрязнителей рассматривается высокодисперсный наноразмерный и субмикронный порошок оксида цинка ZnO [2–4].

Существует довольно много методов синтеза наноматериалов на основе ZnO, которые можно разделить на две группы: растворные и газофазные [3; 4]. Газофазные методы сложны, реализуются на дорогом оборудовании, энергоемкие, малопродуктивные. Более простые и менее энергоемкие растворные методы позволяют эффективно регулировать состав, морфологию и размер синтезируемых нанопорошков ZnO такими факторами, как тип растворителя, состав реагентов, условия синтеза. Однако и для тех, и для других методов характерна малая производительность, что препятствует организации на их основе промышленного производства наноструктурных фотокатализаторов ZnO для очистки сточных вод.

Заметно отличается от перечисленных выше методов своей простотой, энергосбережением и высокой производительностью метод растворного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) оксидов в режиме горения, что делает его привлекательным для создания технологий промышленного производства различных сравнительно недорогих оксидных наноматериалов разнообразного применения [5–7]. Метод растворного СВС (СВС-Р) основан на горении смеси растворенных, чаще всего в воде, реагентов экзотермических окислительно-восстановительных реакций или на горении геля из смеси сухих реагентов (СВС-Г), поэтому его называют также синтезом при горении раствора (Solution Combustion Synthesis – SCS) или синтезом при горении геля (Gel Combustion Synthesis – GCS). Гель из смеси реагентов образуется как в процессе СВС-Р из смеси водных растворов реагентов после ис-

парения растворителя, так и в процессе СВС-Г при смешивании сухих реагентов, что сопровождается их самопроизвольным увлажнением из окружающего воздуха за счет гигроскопичности. Таким образом, в обоих случаях синтез нанопорошка оксида происходит при горении геля. Известны исследования возможности получения ZnO при горении гелей, но они недостаточно подробно описывают процесс и продукты горения, что затрудняет их выбор для обоснованного практического применения [8–10].

В нашей работе [11] представлены результаты подробного исследования процесса СВС-Р нанопорошка оксида цинка ZnO из раствора смеси таких распространенных реагентов, как окислитель нитрат цинка $Zn(NO_3)_2$ и восстановитель (топливо) глицин $C_2H_5NO_2$, а также применение синтезированного ZnO для фотокаталитического разложения фенола. Приведем результаты этого исследования более детально, так как настоящая работа является продолжением работы [11].

Из результатов этих экспериментальных исследований [11] следует, что при нагреве сосуда с водным раствором реагентов нитрата цинка и глицина при $h=6,5$ мм и $T_s=460$ °C после испарения воды и образования геля (в среднем за 8 мин при $0,5 \leq \varphi \leq 1,5$) реакция проходит в режиме быстрого (≤ 3 с) объемного горения с пламенем желтого цвета и резким, почти полным выбросом из сосуда реагирующей смеси и продуктов реакции молочного цвета в виде белого густого дыма (чистый ZnO имеет белый цвет). Об этом наглядно свидетельствуют представленные на рис. 1 близкие к нулю значения

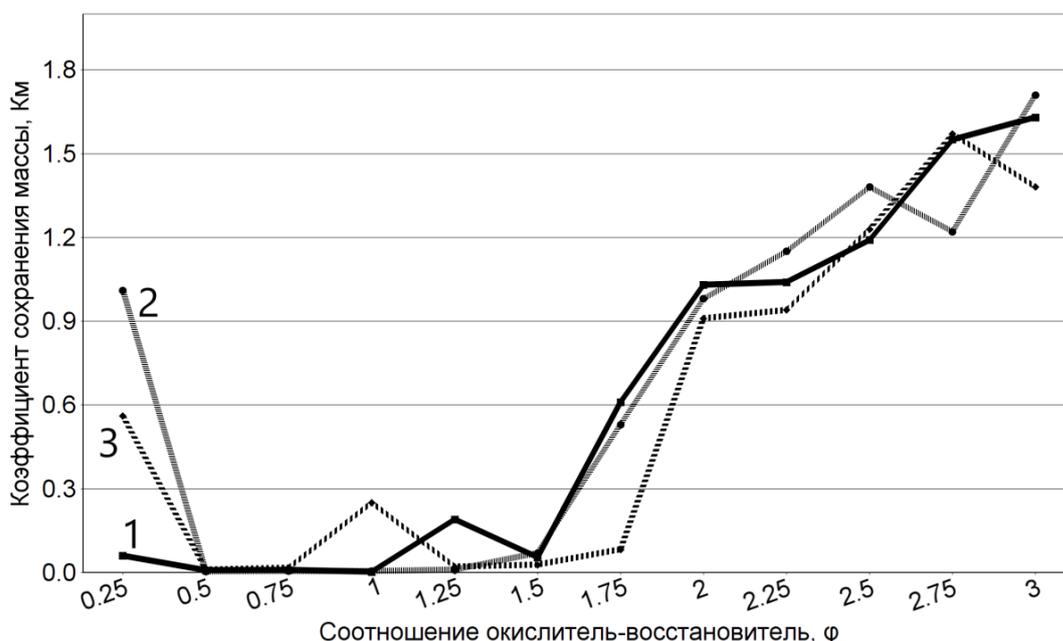


Рис. 1. Зависимость коэффициента сохранения массы продукта K_m от величины критерия φ при горении раствора реагентов [Привод. по: 11, с. 932].

Цифры при линиях обозначают номера опытов

Fig. 1. The dependence of the product mass conservation coefficient K_m on the value of the criterion φ at the combustion of the solution of reagents [11, p. 932].

The numbers on the lines indicate the numbers of experiments

коэффициента сохранения массы продукта $K_M(\varphi)$ в интервале $0,5 \leq \varphi \leq 1,5$, полученные в результате трех опытов для каждого значения критерия φ .

Из рис. 1 видно, что полученные в трех опытах значения характеристики горения для одного и того же значения критерия φ могут значительно отличаться между собой, то есть обладают большим разбросом. При уменьшенном содержании топлива $\varphi=0,25$ реакция идет в беспламенном режиме с бурным выделением рыжего дыма в течение 2–5 с и частичным выбросом продукта светло-салатового цвета. При $\varphi > 1,5$ вид горения и продукта меняются. Происходит переход к синтезу в режиме все более медленного тления (в среднем до 3 мин) при увеличении φ , цвет рыхлого продукта меняется от серого с примесью белого до черного с примесью белого. При $\varphi=2,5$ и более цвет становится полностью черным, а коэффициент сохранения массы продукта K_M при $\varphi > 2$ становится даже больше единицы.

Согласно [11], при $0,5 \leq \varphi \leq 1,5$ реакция СВС-Р проходит в наиболее интенсивном взрывном режиме из-за близости к оптимальному при $\varphi=1$ соотношению топлива и окислителя с резким, почти полным выбросом продукта из реакционного сосуда. При $\varphi < 0,5$ и при $\varphi > 1,5$ исходная смесь реагентов в растворе содержит избыток окислителя или топлива соответственно, и реакция растворного СВС оксида цинка проходит в более спокойном режиме без резкого выброса продукта из сосуда, особенно при $\varphi \geq 2$.

В этой области значений φ изменения цвета и массы продукта объясняются тем, что при $\varphi > 1,5$ смесь реагентов становится топливно-богатой, ей не хватает внутреннего кислорода в смеси реагентов и внешнего кислорода из окружающей среды для полного окисления углерода в топливе и удаления его из продукта горения в виде CO_2 . Продукт горения наряду с чистым белым ZnO содержит все больше черного свободного углерода и остатков несгоревшего топлива, при $\varphi > 2$ его цвет уже полностью черный, а масса превышает теоретический выход ZnO , в связи с чем коэффициент K_M становится больше единицы [11]. При этом для прохождения реакции по всему объему смеси реагентов эту

смесь приходится постоянно перемешивать во время тления. Из этих результатов можно сделать вывод, что для практического применения больше всего подходит значение $\varphi=2$, при котором нет взрывного горения с выбросом продукта из сосуда, наблюдаемого при меньших φ , а интенсивное тление примерно за 8 с приводит к образованию легко разрушаемого порошка с его сохранением в сосуде без необходимости постоянного перемешивания для завершения реакции синтеза, что требуется при $\varphi > 2$.

Микроструктура продукта горения для $\varphi=2$ показана на рис. 2 в виде застывшей пенообразной массы с большим количеством пор различного диаметра и агломератами мелких наноразмерных и субмикронных частиц ZnO [11].

На рис. 2 видна аморфная составляющая в виде пены вследствие застывания гелеобразного остатка в продукте горения. Такой остаток присутствует вследствие образования свободного углерода в аморфном виде и углерода, связанного с кислородом и водородом в несгоревших остатках топлива, как это показано в работах [12; 13].

Содержание углерода в продукте СВС-Р при $\varphi=2$ достигает в среднем почти 10 % [11]. При проведении окислительного отжига (прокаливания) продукта горения в течение 1 ч при 650 °С в муфельной печи с воздушной атмосферой содержание углерода снижается в среднем до 1 %, и прокаленный продукт синтеза приобретает однородную структуру порошкового тела из пористых агломератов размером до 100 мкм, спеченных из четко очерченных кристаллических наноразмерных и субмикронных частиц ZnO со средним размером кристаллитов 40 нм. В работе [11] впервые полученный методом растворного СВС наноструктурный ZnO был использован в качестве фотокатализатора для разложения фенола в водном растворе под действием электромагнитного излучения (ультрафиолетового и видимого). В прокаленном состоянии он показал высокую фотокаталитическую активность, приводя за 3,5–4,5 ч ультрафиолетового облучения к практически полному разложению фенола. Однако под действием видимого

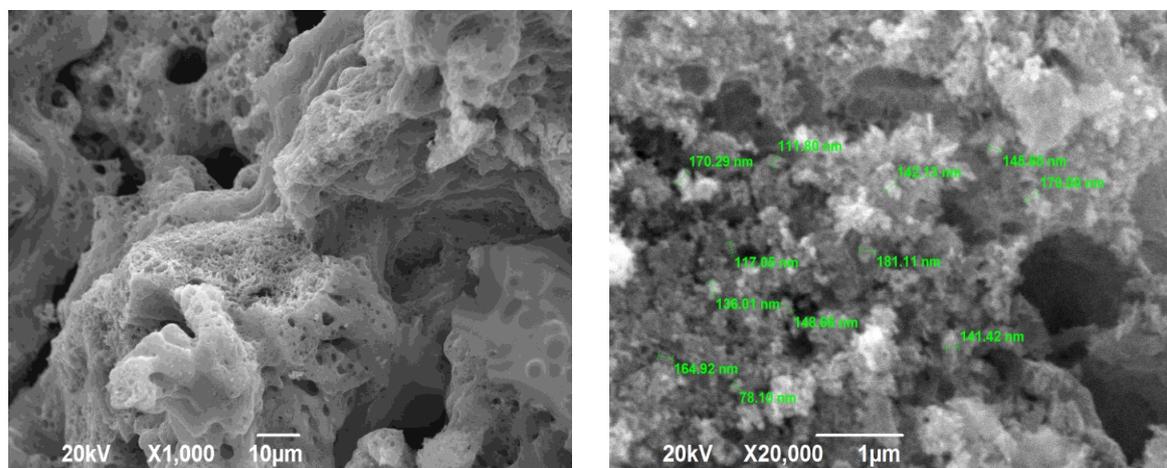


Рис. 2. Микроструктура при разном увеличении продукта горения раствора при $\varphi=2$ [Привод. по: 11, с. 936]
Fig. 2. Microstructure of the solution combustion product at different magnifications at $\varphi=2$ [11, p. 936]

света фотокаталитическая активность оказалась существенно ниже, чем при ультрафиолетовом облучении: после 5 ч облучения видимым светом концентрация фенола уменьшилась всего на 10 % [11].

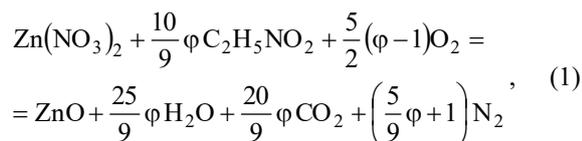
В работе [11] не исследовалось измельчение синтезированного оксида цинка (продукта СВС-Р) и влияние измельчения на фотокаталитическую активность в разложении фенола. Такое исследование представляет несомненный интерес в связи с тем, что увеличение удельной поверхности гетерогенного катализатора при его измельчении обычно повышает эффективность катализа, поэтому большое внимание уделяется увеличению дисперсности оксида цинка и применению наночастиц ZnO в фотокатализе [2–4]. Не исследовалась также другая разновидность процесса СВС оксида цинка – при сжигании не раствора исходных реагентов (СВС-Р), а геля из исходной сухой смеси этих же реагентов (СВС-Г). Этот процесс реализуется более просто и быстро и может привести к синтезу ZnO с более высокой фотокаталитической активностью в разложении фенола.

Цель исследования – повышение фотокаталитической активности оксида цинка, синтезированного как методом СВС-Р при сжигании раствора реагентов за счет измельчения продукта горения различными способами, так и методом СВС-Г за счет сжигания геля из исходной сухой смеси этих же реагентов.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

При проведении экспериментальных исследований в качестве реагентов использовались: нитрат цинка 6-водный $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, выпускаемый по ГОСТ 5106-77, марки ЧДА; глицин $C_2H_5NO_2$ (ГОСТ 5860-75, ЧДА); вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72); фенол синтетический технический (ГОСТ 23519-93, ХЧ).

Уравнение реакции синтеза ZnO с использованием выбранных реагентов имеет следующий вид [11]:



где безразмерный критерий φ характеризует молярное соотношение топлива и окислителя.

При $\varphi < 1$ из смеси реагентов выделяется избыточный кислород, а при $\varphi > 1$, наоборот, потребляется недостающий для полного окисления элементов кислород из окружающей газовой среды. (Отметим, что в уравнении (1) фигурирует безводный нитрат цинка, так как при нагреве смеси реагентов практически вся свободная и связанная вода испаряется, и реакция синтеза проходит при горении практически безводного геля [7].) Величина φ во многом определяет режим горения, а также состав и структуру продуктов горения. Экспериментальное исследование процесса и продуктов горения проводилось при изменении значений критерия φ в диапазоне $0,25 \leq \varphi \leq 3$ с шагом 0,25.

Нагрев смесей реагентов проводился в металлическом сосуде с плоским дном на электрической плитке мощностью 1 кВт. Средняя температура контактной металлической поверхности электрической плитки со-

ставляла $T_5 = 460$ °С. При исследовании метода СВС-Р для нагрева использовался объем насыщенных водных растворов смесей реагентов $V = 25$ мл, имеющий толщину по высоте $h = 6,5$ мм.

Нагрев раствора приводил к самопроизвольному началу химической реакции с интенсивным тепло- и газовойделением (самовоспламенению), завершающимся горением различного вида: 1) беспламенным горением без образования светящихся зон; 2) тлением с образованием очаговых и фронтальных светящихся зон; 3) объемным горением с образованием пламени. После окончания горения в сосуде оставался рыхлый или плотный спек твердых продуктов горения, масса которого зависела от вида горения. Интенсивное горение могло приводить к выбросу из сосуда части реагирующей смеси и продуктов горения, так что в сосуде оставалась только часть продуктов горения. В связи с этим вычислялся коэффициент сохранения массы продукта K_M как отношение массы продукта горения, оставшегося в реакционном сосуде после проведения эксперимента, к теоретической массе продукта, рассчитанной по уравнению реакции. Наряду с установлением вида горения и расчетом коэффициента K_M определялись временные характеристики горения: 1) время задержки начала горения (воспламенения) от начала нагрева; 2) длительность горения. Отметим, что указанные временные характеристики горения и коэффициент сохранения массы продукта K_M были впервые введены в рассмотрение для процесса растворного СВС и исследованы в нашей работе [11].

При исследовании процесса СВС-Г использовались массы смесей сухих реагентов, соответствующие массе смесей реагентов в насыщенном водном растворе объемом $V = 25$ мл при соответствующем значении φ . Сухие порошки компонентов – нитрата цинка и глицина – взвешивались и смешивались вручную в ступке до визуально однородного состояния. Во время смешивания смесь порошков за счет гигроскопичности насыщалась влагой из воздуха с образованием геля, который помещался в металлический сосуд с плоским дном для нагрева на электрической плитке с температурой поверхности $T_5 = 460$ °С. Нагрев приводил к самопроизвольному воспламенению геля, протеканию процесса СВС-Г в форме горения и образованию продукта горения – оксида цинка с примесями продуктов неполного сгорания, главным образом в виде свободного и связанного углерода.

Для удаления примесей свободного углерода и связанного с кислородом и водородом углерода в несгоревших остатках топлива продукт горения подвергался прокаливанию (окислительному обжигу) в муфельной печи ПЛ 5/12,5 фирмы «НАКАЛ» с воздушной атмосферой при температуре 500, 650 и 750 °С в течение 1 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов горения проводился на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA фирмы Thermo Fisher Scientific. Микроструктура и элементный химический состав исследовалась на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390A фирмы Jeol с приставкой энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) JSM-2200. Размер областей когерентного рассеивания (ОКР) оценивался по формуле Шеррера.

Измельчение порошкообразного продукта растворного СВС (продукта СВС-Р) проводили тремя способами. Первый способ – в барабанной шаровой мельнице

(БШМ) объемом 1 л с частотой вращения барабана 120 об/мин загружался 1 кг размольных тел в виде роликов диаметром 5 мм из стали ШХ15 и до 7 г размалываемого порошка. Время измельчения составляло 15, 30 и 60 мин. Второй способ – в планетарно-центробежной мельнице (ПЦМ) Активатор-2SL. В два барабана объемом по 270 мл с внутренним радиусом 35 мм загружались размольные шары диаметром 5 мм и массой 375 г из стали ШХ15 и до 7 г размалываемого порошка. Барабаны устанавливались на планетарный диск с соотношением радиусов вращения диска и барабанов, равным 1,5, и обеспечивали размол при центробежном ускорении 20 g. Время измельчения порошка в ПЦМ составляло 15, 30 и 45 с. Третий способ – синтезированный порошок вручную растирался пестиком в керамической ступке с временем измельчения 5, 10 и 15 мин.

Исследование фотокаталитической активности синтезированного ZnO проводилось посредством разложения фенола, растворенного в 100 мл воды в концентрации 1 мг/л. Частицы ZnO диспергировались в растворе в количестве 1 г/л при помощи ультразвуковой ванны УЗВ-2,8 фирмы «Сапфир». Процесс фотокаталитического разложения протекал при постоянном помешивании раствора под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны 365 нм на установке Lab 365 nm TL-D 18W BLB фирмы Philips. Концентрация фенола, растворенного в воде, определялась путем регистрации характерного флуоресцентного пика методом спектрофлуориметрии на приборе RF-6000 фирмы Shimadzu. (Продукты СВС-Г и СВС-Р для проведения сравнительных исследований их фотокаталитической активности после синтеза или прокаливания подвергались растиранию в течение 10 мин в керамической ступке.)

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Измельчение продукта СВС-Р

На рис. 3 показан внешний вид измельченного непрокаленного продукта горения, синтезированного из раствора нитрата цинка с глицином при $\varphi=2$, по окончании размола в барабанной шаровой мельнице (60 мин) и ступке (15 мин).

Как видно на рис. 3, внешний вид синтезированного продукта горения по окончании размола в БШМ и в ступке заметно отличается. Если в шаровой мельнице измельченный продукт сплошным слоем налипает на размольные тела (стальные ролики) и на стальную стенку барабана (рис. 3 а), то в керамической ступке налипание продукта существенно меньше (рис. 3 б). Значительное налипание измельченного продукта отмечено и при интенсивном размоле в планетарной мельнице. Такое налипание измельченного продукта в БШМ и ПЦМ забирает весомую часть продукта. После каждого измельчения нужно очищать и отмывать барабаны и размольные тела (ролики и шары) от налипшего продукта, сушить их, что приводит к большим неудобствам. Кроме того, в процессе размола в БШМ и ПЦМ порошок темнеет, что свидетельствует о его возможном загрязнении материалом размольных тел. При значительно более простом измельчении в ступке практически отсутствует налипание порошка, и он не темнеет в процессе измельчения.

Микроструктура измельченного всеми тремя способами непрокаленного продукта горения представлена на рис. 4. Время размола в ступке составляло 10 мин, в БШМ – 60 мин, в ПЦМ – 45 с.



a



b

Рис. 3. Внешний вид непрокаленного продукта горения раствора (СВС-Р) по окончании размола:

a – в барабанной шаровой мельнице; *b* – в ступке

Fig. 3. The appearance of the non-calcined solution combustion (SHS-S) product after grinding:

a – in the drum ball mill; *b* – in the mortar

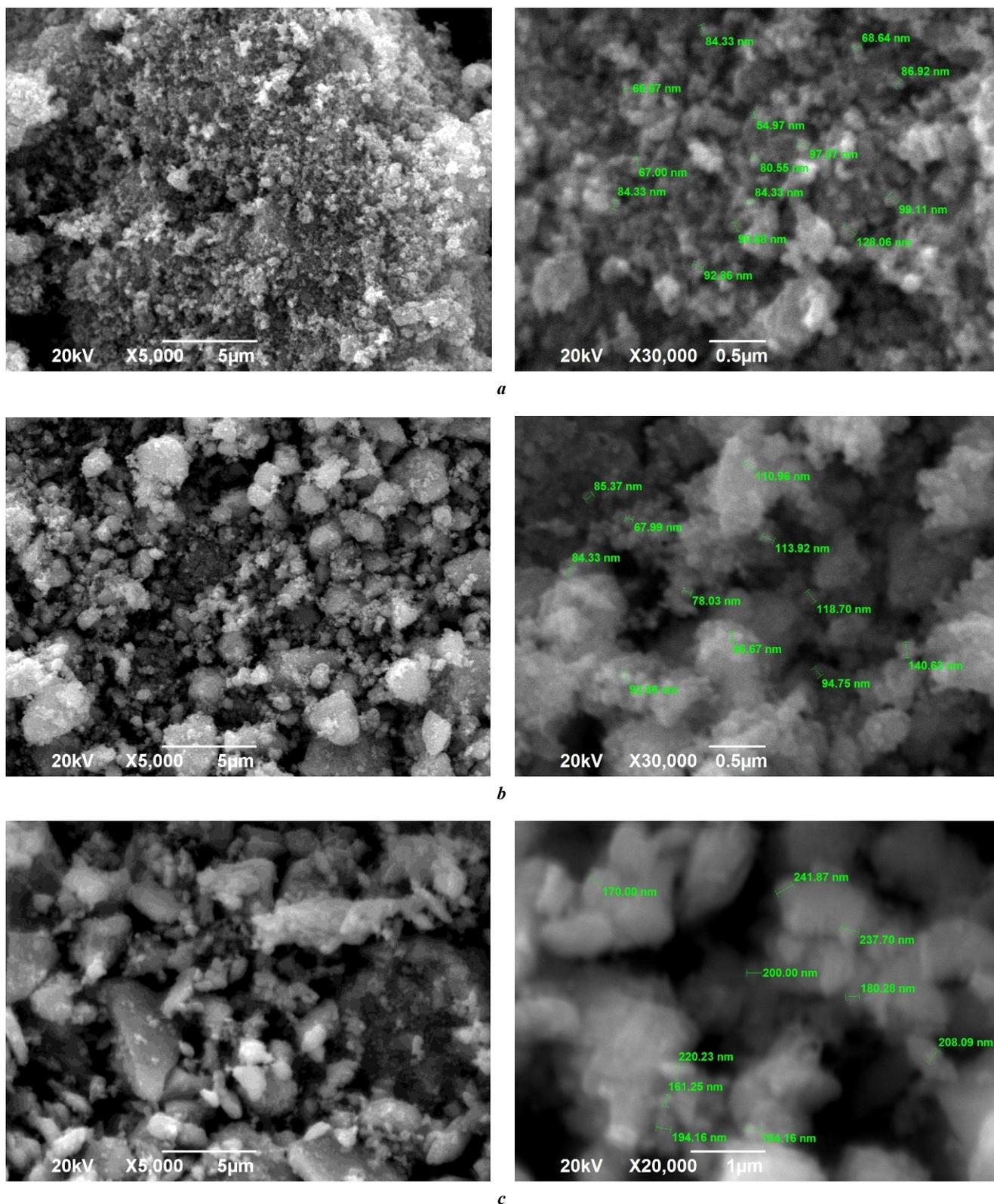


Рис. 4. Микроструктура непрокаленного продукта горения раствора (СВС-Р) после размола: *a* – в ступке; *b* – в барабанной шаровой мельнице; *c* – в планетарно-центробежной мельнице
Fig. 4. Microstructure of the non-calcined solution combustion (SHS-S) product after grinding: *a* – in the mortar; *b* – in the drum ball mill; *c* – in the planetary-centrifugal mill

Микроструктура порошка, измельченного различными способами, также заметно отличается (рис. 4). После измельчения в ступке (рис. 4 а) структура порошка достаточно однородна и состоит из субмикронных агломератов более мелких частиц с визуально наблюдаемым минимальным размером от 60 до 90 нм. После размола в шаровой мельнице (рис. 4 б) структура измельченного материала неоднородна и состоит из смеси отдельных мелких частиц с визуально наблюдаемым минимальным размером от 70 до 140 нм и агломератов, размер которых достигает 3 мкм. Увеличение времени размола в БШМ приводит к уменьшению количества отдельных мелких частиц и увеличению количества и размера агломератов частиц с аморфной составляющей между ними. В планетарной мельнице измельчаемый материал приобретает еще более неоднородную структуру (рис. 4 с). Практически отсутствуют отдельные мелкие частицы с минимальным размером от 150 до 250 нм, порошок состоит из пастообразной массы агломератов микронного размера с аморфной составляющей. Увеличение времени размола также приводит к укрупнению агломератов.

Фазовый состав измельченного всеми тремя способами непрокаленного продукта синтеза представлен на рис. 5 и в таблице 1.

Количественный РФА согласно рентгеновским дифрактограммам (рис. 5 и таблица 1) измельченного непрокаленного продукта горения показывает содержание в нем не только примеси углерода от 2 до 10 %, но и значительное содержание примеси оксида железа Fe_2O_3 : 30 % после размола в БШМ и 36 % после размола в ПЦМ, и отсутствие этой примеси после размола в ступке. Таким образом, интенсивный разمول порошка ZnO в БШМ и ПЦМ действительно приводит к загрязнению порошка примесью оксида железа из стальных барабанов и размольных тел, но в случае размола в керамической ступке такое загрязнение отсутствует.

Измельчался также продукт, синтезированный из раствора нитрата цинка с глицином при $\varphi=2$, после окислительного обжига (прокаливания) при 650 °С в течение 1 ч. На рис. 6 представлены результаты измельчения прокаленного продукта различными способами. Время размола в ступке составляло 15 мин, в БШД – 60 мин, в ПЦМ – 45 с.

Как видно из рис. 6, аморфная составляющая из остатков несгоревшего топлива в структуре здесь отсутствует. Наиболее однородная и мелкая структура порошка наблюдается после измельчения в ступке. Это подтверждается результатами определения гранулометрического состава прокаленного при 650 °С в течение 1 ч продукта горения после размола в ступке и ПЦМ (рис. 7) со средним размером частиц $D_{50}=0,90$ и 8,27 мкм соответственно.

Из рис. 7 наглядно видно, что после размола в ступке размер частиц находится в пределах от 0,18 до 8,3 мкм, а после размола в планетарной мельнице – от 0,18 до 130 мкм. Нижние пределы и субмикронные размеры здесь относятся к отдельным мелким частицам, а микронные размеры до верхних пределов – к прочным спеченным пористым агломератам из субмикронных частиц ZnO, которые не разделяются ультразвуковой обработкой в воде [11].

Определенный методом ЭДС элементный химический состав прокаленного продукта горения после раз-

мола различными способами представлен на рис. 8. Время размола в ступке составляло 10 мин, в БШМ – 60 мин, в ПЦМ – 45 с.

Локальный элементный состав прокаленного продукта горения после размола (рис. 8) показывает наличие остатков углерода в пределах от 0,83 до 2,01 % после размола всеми способами, но наличие примесей железа обнаружено только после размола в мельницах: 2,07–6,38 % (БШМ) и 0,8–2,4 % (ПЦМ).

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что простое растирание в ступке дает самый чистый и самый мелкий порошок ZnO, полученный методом СВС-Р.

Фотокаталитическая активность продукта СВС-Р

Результаты применения непрокаленного продукта СВС-Р, измельченного в барабанной шаровой мельнице и ступке, для фотокаталитического разложения фенола в водном растворе под действием ультрафиолетового облучения представлены на рис. 9.

Из рис. 9 видно, что независимо от длительности размола в БШД концентрация фенола ведет себя примерно одинаково – все 5,5 ч облучения она колеблется около первоначального относительного значения 100 % без заметного снижения, и даже наоборот, с увеличением до 20 % относительно первоначального значения.

Результаты исследования фотокаталитического разложения фенола при использовании измельченного разными способами и прокаленного в течение 1 ч при разных температурах (500, 650 и 750 °С) продукта горения представлены на рис. 10.

Видно, что выбранные температуры прокаливания дают близкие результаты, в то время как различные методы размола приводят к существенно различающимся результатам. Прокаленный порошок ZnO, размолотый в ступке, обладает намного большей фотокаталитической активностью, чем размолотый в шаровой и планетарной мельницах. Если судить по данным рис. 8 о локальном содержании элементов в порошке ZnO, все эти три порошка имеют примерно одинаковые небольшие примеси углерода (в пределах 1–2 %), но порошок после размола в ступке не имеет примеси железа Fe, а после размола в мельницах загрязнение примесью железа более заметное: от 2,07 до 6,38 % в БШД и от 0,8 до 2,4 % в ПЦМ. Кроме того, из рис. 6 и 7 следует, что при размоле в ступке порошок получается значительно мельче, чем при размоле в мельницах, в частности, средний размер частиц $D_{50}=0,90$ мкм при размоле в ступке и $D_{50}=8,27$ мкм после ПЦМ. Таким образом, при измельчении прокаленного продукта растворного СВС в ступке получается порошок ZnO, который значительно чище и мельче, чем при измельчении в шаровой и планетарной мельницах. Этим и объясняется наибольшая фотокаталитическая активность измельченного в ступке порошка ZnO в реакции разложения фенола в водном растворе под действием ультрафиолетового облучения (рис. 10).

Получение продукта СВС-Г

Во время нагрева наблюдалось конвективное перемешивание вязкого геля, и через какое-то время самопроизвольно начиналась реакция горения, длительность которой определяла время горения. Зависимость

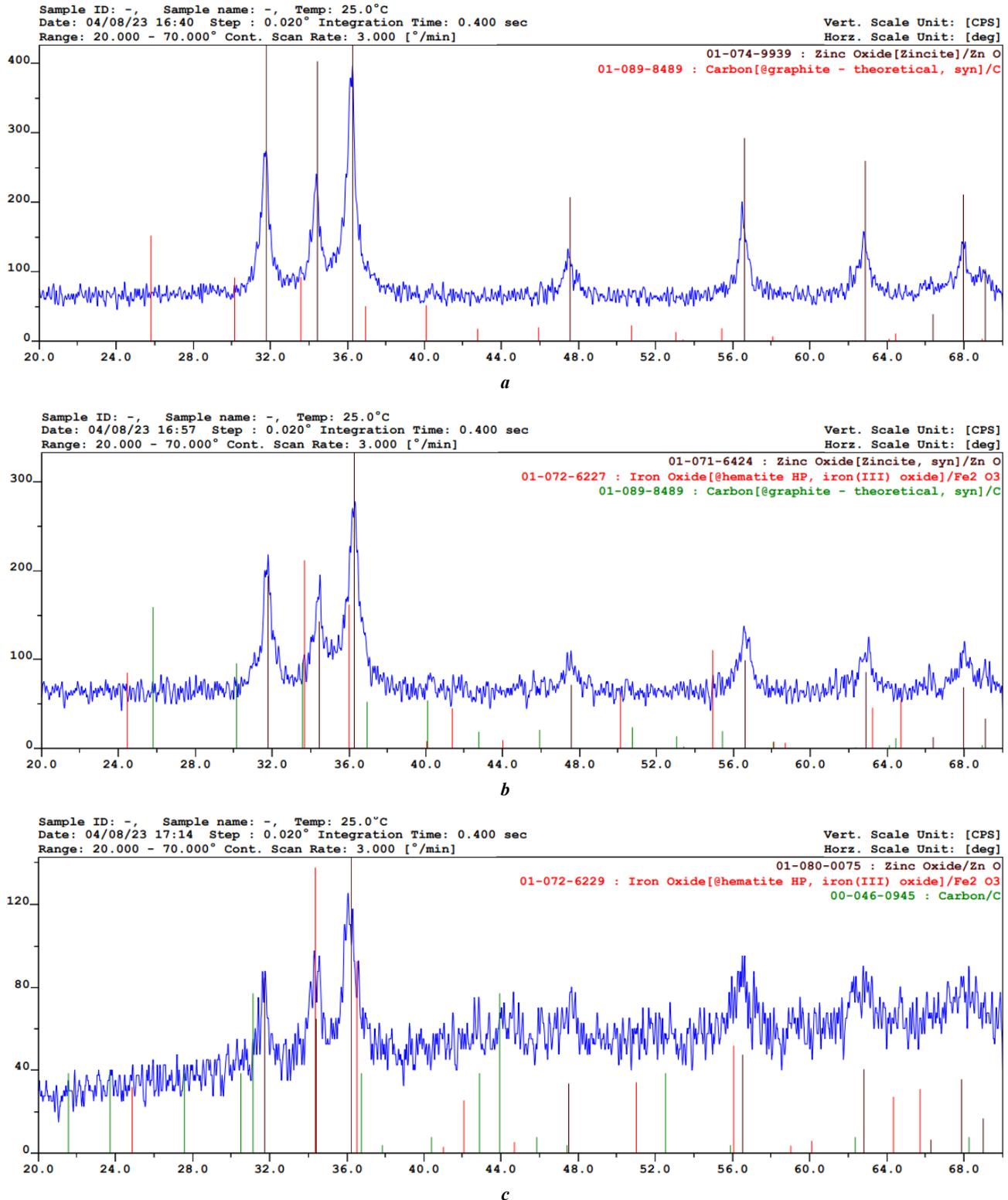


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы непрокаленного продукта горения раствора (CBC-P) после размола:

a – в ступке; **b** – в барабанной шаровой мельнице; **c** – в планетарно-центробежной мельнице

Fig. 5. XRD pattern of the non-calcined solution combustion (SHS-S) product after grinding:

a – in the mortar; **b** – in the drum ball mill; **c** – in the planetary-centrifugal mill

Таблица 1. Фазовый состав непрокаленного продукта горения раствора (СВС-Р) при разных способах измельчения
Table 1. Phase composition of the non-calcined solution combustion (SHS-S) product at different grinding methods

Способ измельчения	Содержание, %		
	ZnO	C	Fe ₂ O ₃
Ступка, 15 мин	93	7	0
Барабанная шаровая мельница, 60 мин	60	10	30
Планетарно-центробежная мельница, 45 с	62	2	36

коэффициента сохранения массы продукта горения в сосуде K_M от критерия φ в диапазоне значений $0,25 \leq \varphi \leq 3$ для этого процесса СВС-Г, полученная в результате трех опытов для каждого значения критерия φ , представлена на рис. 11.

Если сравнить рис. 11 (для процесса СВС-Г при сжигании геля) с аналогичным рис. 1 (для процесса СВС-Р при сжигании раствора), то видно, что они близки и свидетельствуют о существовании режима взрывного горения с почти полным выбросом продукта горения из реакционного сосуда в диапазоне значений молярного соотношения глицина с нитратом цинка в исходной смеси реагентов $0,5 \leq \varphi \leq 1,5$. В области значений $\varphi > 1,5$ коэффициент сохранения массы K_M продукта СВС-Г стремится к значению $K_M=1$ при увеличении φ до значения $\varphi=3$, в то время как в случае продукта СВС-Р коэффициент K_M стремился к значению $K_M=1,5$, что является признаком большего загрязнения продукта СВС-Р остатками несгоревшего топлива глицина. Существенно для процессов СВС-Г и СВС-Р отличается время задержки воспламенения. В случае использования сухих смесей реагентов горение начинается значительно быстрее (в среднем за 1,5 мин), чем в случае растворенных реагентов (в среднем 8 мин), так как в последнем случае много времени тратится на нагрев раствора до кипения воды и на испарение воды до образования геля. Время и вид горения, цвет и консистенция синтезированного продукта горения ZnO в процессе СВС-Г остаются близкими к аналогичным характеристикам процесса и продукта СВС-Р¹.

Состав и структура продуктов СВС-Г

На рис. 12 и 13 показаны результаты определения фазового состава и микроструктуры непрокаленных продуктов СВС-Г для трех различных значений критерия φ : 0,25, 1, 2.

Пример определения локального содержания элементов в различных точках синтезированного продукта методом ЭДС представлен на рис. 14.

Результаты РФА продукта СВС-Г при минимальном значении $\varphi=0,25$ показывают (рис. 12 а), что продукт синтеза состоит из двух фаз: кристаллического оксида цинка ZnO и свободного рентгеноконтрастного углерода

да С с кристаллической решеткой графита. Наличие свободного углерода свидетельствует о том, что температура реакции оказалось недостаточно высокой для завершения химической реакции окисления глицина. Высокие пики относительно основного фона дифрактограммы указывают на наличие сформированной кристаллической структуры вюрцита у полученного в результате синтеза оксида цинка. Размер кристаллитов, полученный оценкой ОКР по формуле Шеррера, составляет 48, 41 и 40 нм на трех пиках с наибольшей интенсивностью, а средний размер кристаллитов равен 43 нм. Из рис. 13 а видно, что полученный порошок имеет однородную структуру с неагломерированными, четко выраженными частицами равноосных кристаллов субмикронных размеров. Можно заключить, что синтезирован высокодисперсный порошок с размером частиц менее 1 мкм, состоящий из смеси наноразмерных и субмикронных частиц со средним размером кристаллитов 43 нм.

Результаты ЭДС-анализа локального элементного состава этого порошка в трех точках представлены на рис. 14. Результаты показывают содержание от 0,83 до 1,77 мас. % углерода в продукте горения, в среднем 1,18 %, что соответствует результатам РФА (рис. 12 а) по присутствию свободного углерода в продукте. Определенные методом ЭДС средние значения примеси углерода в непрокаленном продукте СВС-Г равны 1,45 и 1,9 % для значений $\varphi=1$ и 2 соответственно.

При $\varphi=1$ продукт синтеза также состоит из двух фаз: кристаллического ZnO и рентгеноконтрастного углерода С. Средний размер кристаллитов ZnO по формуле Шеррера составляет 21 нм. Более плавный переход дифрактограммы (рис. 12 б) от уровня основного фона к уровню пика может свидетельствовать о появлении аморфной составляющей в продуктах синтеза. Это подтверждается структурой синтезированного продукта в виде застывшей пенообразной массы с большим количеством пор различного диаметра и агломератами мелких субмикронных частиц овальной формы (рис. 13 б). Локальный элементный анализ продукта горения дает среднее содержание углерода 1,45 мас. %.

При дальнейшем повышении φ микроструктура продукта горения остается аналогичной – в виде застывшей оплавленной аморфной пены с большим количеством пор различного диаметра и агломератами мелких наноразмерных и субмикронных частиц (рис. 13 с). Дифрактограмма (рис. 12 с) для $\varphi=2$ показывает наличие только кристаллической фазы ZnO со средним размером кристаллитов 34 нм. При этом из результатов ЭДС-

¹ Новиков В.А., Титов А.А., Крюков Н.А., Качкин Е.М. Режимы горения геля нитрата цинка с различными горючими при синтезе нанопорошка оксида цинка // *Современные материалы, техника и технологии*. 2022. № 2. С. 17–39. С. 31. EDN: [LFWVFA](#).

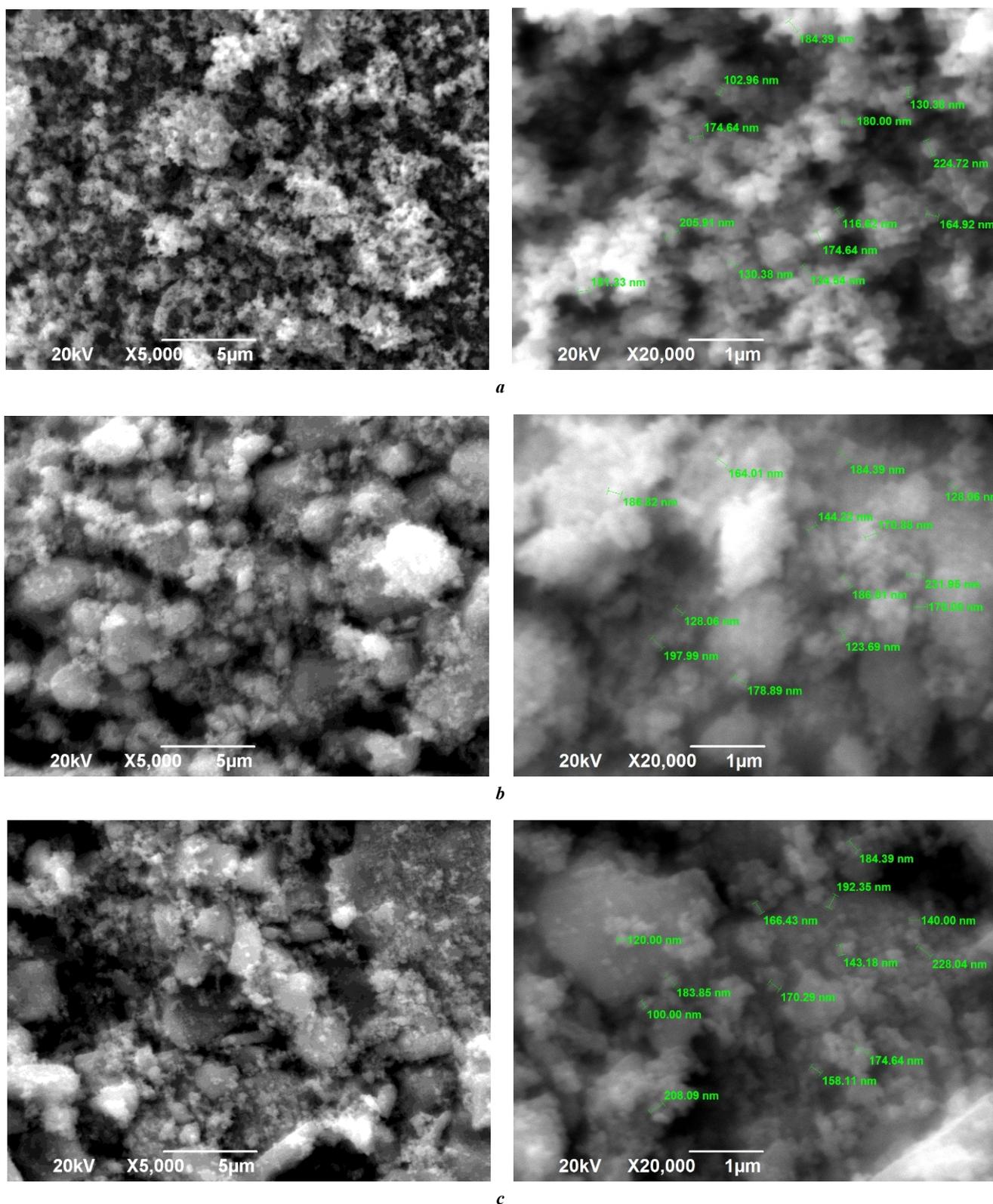


Рис. 6. Микроструктура прокаленного продукта горения раствора (CBC-P) после размола:
a – в ступке; *b* – в барабанной шаровой мельнице; *c* – в планетарно-центробежной мельнице
Fig. 6. Microstructure of the calcined solution combustion (SHS-S) product after grinding:
a – in the mortar; *b* – in the drum ball mill; *c* – in the planetary-centrifugal mill

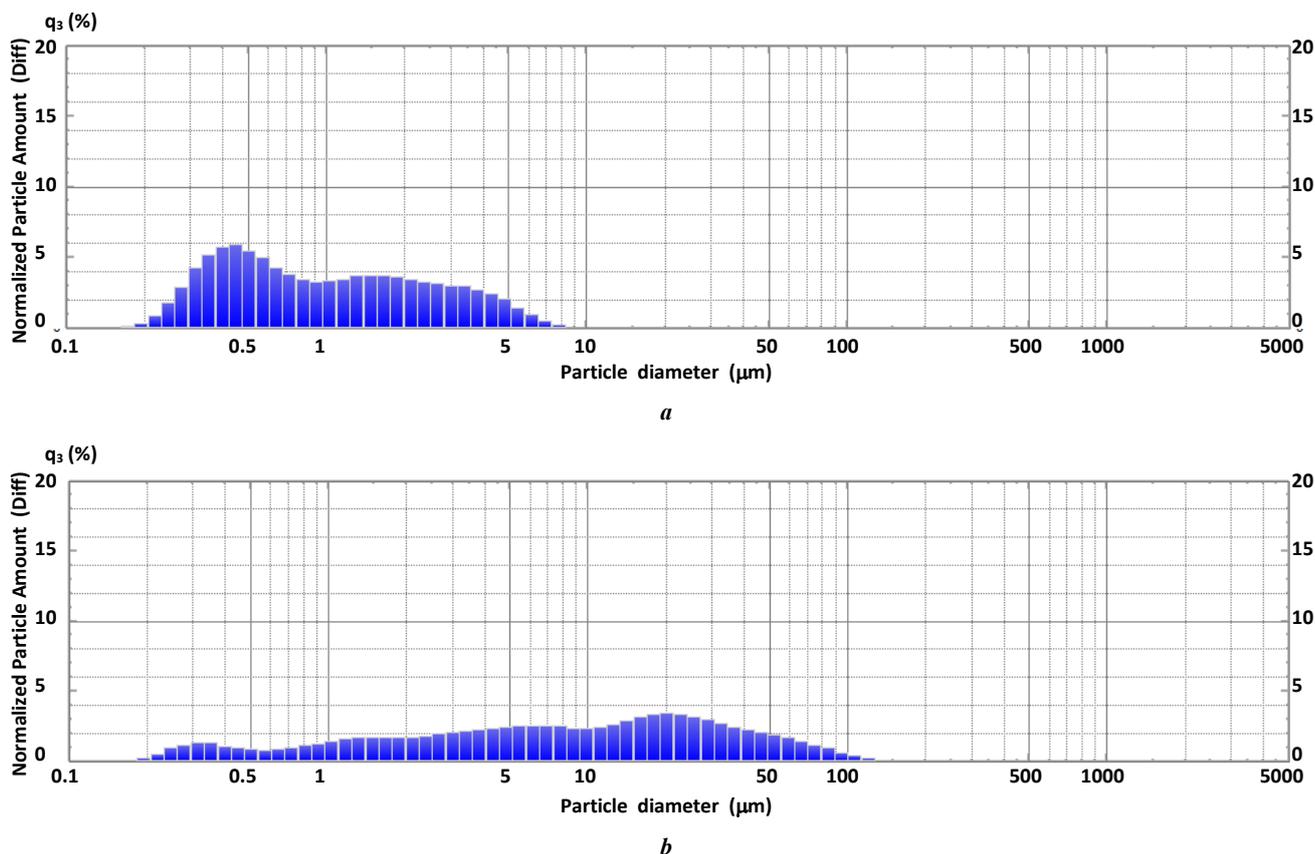


Рис. 7. Гранулометрический состав (зависимость относительного содержания частиц q_3 (%) от диаметра частиц) порошкообразного прокаленного продукта горения раствора (СВС-Р) после размола:

a – в ступке, $D_{50}=0,90$ мкм; **b** – в планетарно-центрифужной мельнице, $D_{50}=8,27$ мкм

Fig. 7. The particle-size distribution (the dependence of the normalized particle amount q_3 (%) on the particle diameter) of the powdered calcined solution combustion (SHS-S) product after grinding:

a – in the mortar, $D_{50} = 0.90 \mu\text{m}$; **b** – in the planetary-centrifugal mill, $D_{50} = 8.27 \mu\text{m}$

анализа данного продукта СВС-Г следует, что содержание в нем примеси углерода составляет в среднем 1,9 %, что свидетельствует о наличии углерода в виде примеси свободного углерода в аморфной форме и форме связанного углерода в несгоревших остатках топлива. ЭДС-анализ аналогичного продукта СВС-Р, синтезированного при $\phi=2$, показал значительно большее среднее содержание углерода – около 10 % [11]. Из сравнения содержания углерода в продуктах СВС-Г и СВС-Р, синтезированных при других ϕ , следует общий вывод о значительно меньшем содержании примеси углерода в непрокаленных продуктах СВС-Г по сравнению с непрокаленными продуктами СВС-Р, синтезированными при одних и тех же значениях критерия ϕ .

Результаты определения примеси углерода в продукте СВС-Г после прокаливании (окислительного отжига) при температуре 650 °С в течение 1 ч ($\phi=2$) приведены на рис. 15 и составляют в среднем 0,94 %.

Таким образом, прокаливанию заметно снижает содержание примеси углерода в продукте СВС-Г с 1,9 % у непрокаленного продукта при $\phi=2$ до 0,94 % (рис. 15).

Фотокаталитическая активность синтезированных продуктов

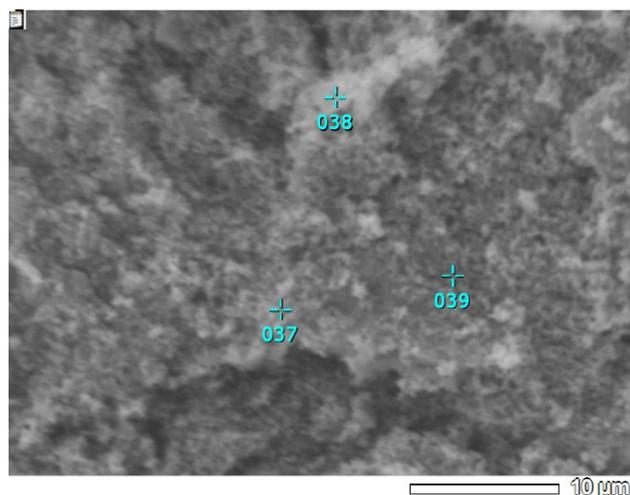
На рис. 16 приведены результаты сравнения фотокаталитической активности для непрокаленных продук-

тов синтеза, полученных в режимах СВС-Р и СВС-Г, с различным соотношением горючее/окислитель в составе исходной реакционной смеси, то есть с различным значением критерия ϕ : 0,25, 1 и 2.

Из рис. 16 видно, что для всех значений ϕ в первые часы ультрафиолетового облучения продукты СВС-Г проявляют несколько большую каталитическую активность, близкую к активности продуктов СВС-Р для этого же значения ϕ , но через 5 ч облучения их активность практически совпадает. В целом фотокаталитическая активность непрокаленных продуктов невысока, особенно при $\phi=2$, и приводит к снижению концентрации фенола в водном растворе на 40–60 % за 5 ч облучения. Такие результаты можно объяснить тем, что непрокаленные продукты СВС-Г несколько более чистые по содержанию примеси углерода, чем непрокаленные продукты СВС-Р. При $\phi=2$ содержание примеси углерода наибольшее по сравнению с $\phi=0,25$ и 1, а наименьший размер кристаллитов ZnO в 21 нм (рис. 12) наблюдается при $\phi=1$ с наибольшей фотокаталитической активностью.

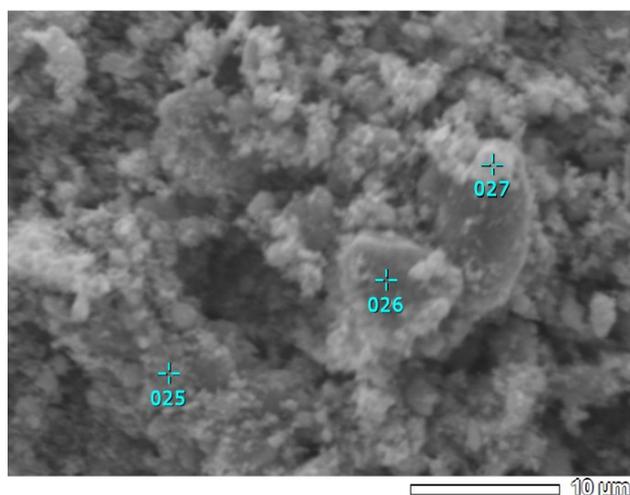
Результаты такого же сравнения, но для прокаленных в течение 1 ч при 650 °С продуктов СВС-Р и СВС-Г приведены на рис. 17.

Был определен также гранулометрический состав этих прокаленных и измельченных в ступке (10 мин)



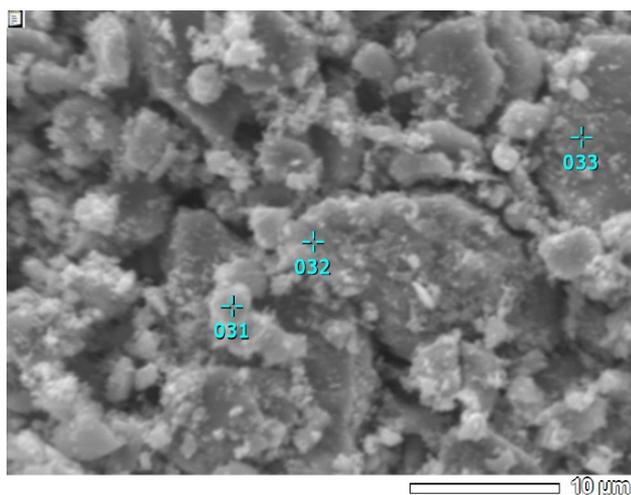
Элемент	Массовое содержание, %, в точках		
	037	038	039
C	0,83	1,14	0,86
O	6,63	7,77	6,43
Zn	92,54	91,09	92,71

a



Элемент	Массовое содержание, %, в точках		
	25	26	27
C	0,76	1,07	2,01
O	5,83	9,32	15,20
Fe	6,38	2,07	4,01
Zn	87,03	87,54	78,78

b



Элемент	Массовое содержание, %, в точках		
	31	32	33
C	1,7	1,99	0,66
O	10,86	13,13	5,57
Fe	2,40	0,80	1,22
Zn	85,05	84,08	92,54

c

Рис. 8. Локальный элементный состав прокаленного продукта горения раствора (СВС-Р) после размла: *a* – в ступке; *b* – в барабанной шаровой мельнице; *c* – в планетарно-центробежной мельнице

Fig. 8. The local elemental composition of the calcined solution combustion (SHS-S) product after grinding: *a* – in the mortar; *b* – in the drum ball mill; *c* – in the planetary-centrifugal mill

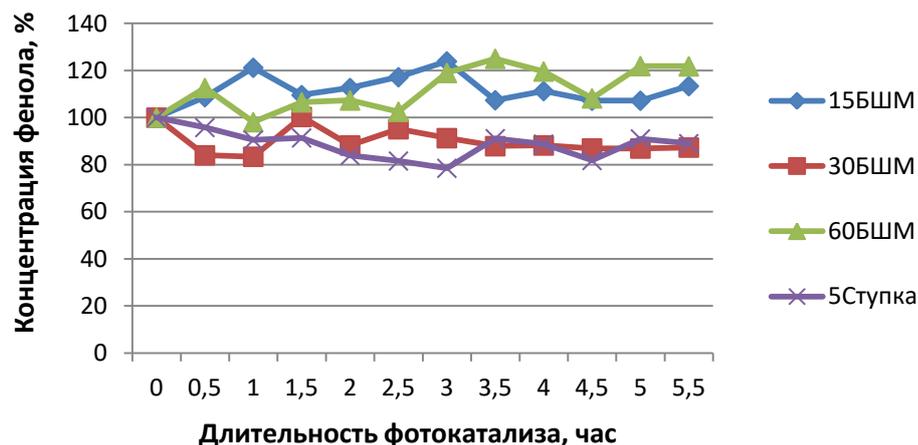


Рис. 9. Изменение во времени под действием ультрафиолетового облучения относительной концентрации фенола в водном растворе со взвесью частиц непрокаленного продукта горения раствора (СВС-Р), измельченного в барабанной шаровой мельнице (15, 30 и 60 мин) и в ступке (5 мин)

Fig. 9. Change in time under the action of ultraviolet irradiation of the phenol relative concentration in an aqueous solution with a suspension of particles of the non-calcined solution combustion (SHS-S) product ground in the drum ball mill (15, 30, and 60 min) and in the mortar (5 min)

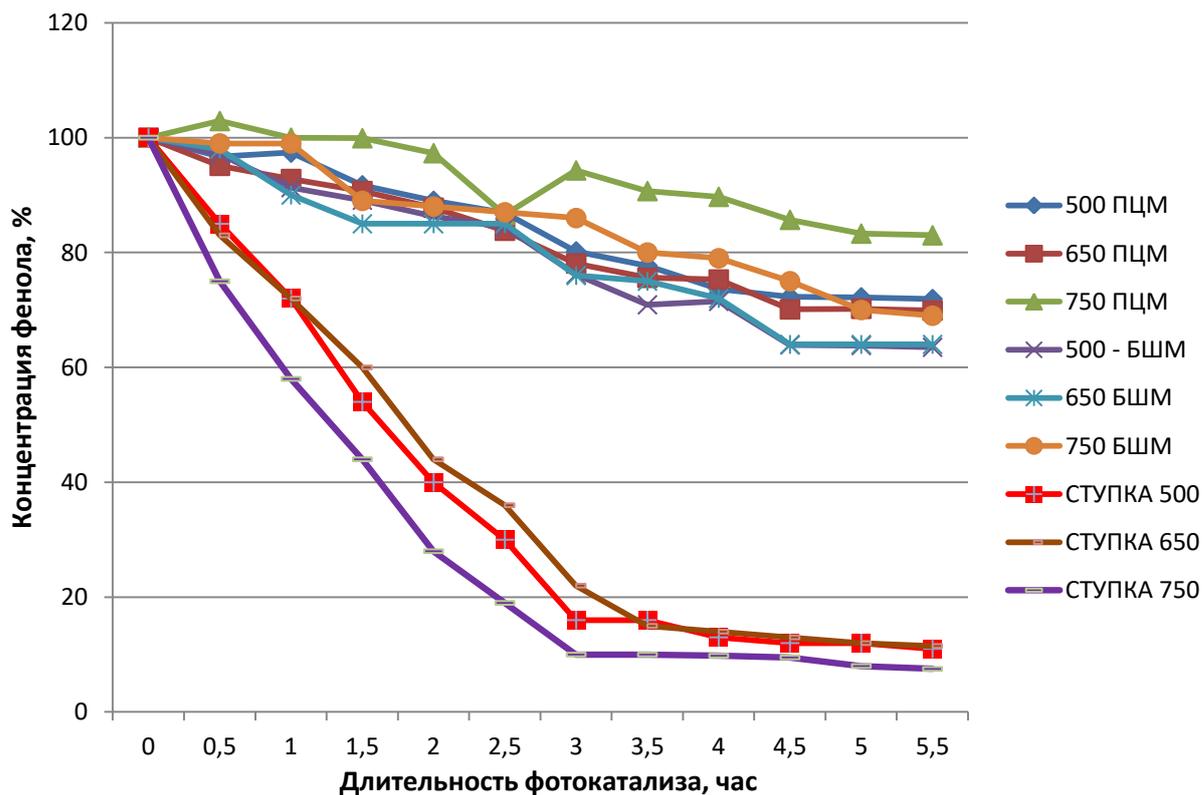


Рис. 10. Изменение во времени под действием ультрафиолетового облучения относительной концентрации фенола в водном растворе со взвесью частиц продукта горения раствора (СВС-Р), прокаленного при различных температурах (цифры при линиях, °С) и измельченного в ступке (10 мин), барабанной шаровой мельнице (БШМ) (30 мин) и в планетарно-центробежной мельнице (ПЦМ) (45 с)

Fig. 10. Change in time under the action of ultraviolet irradiation of the phenol relative concentration in an aqueous solution with a suspension of particles of the solution combustion (SHS-S) product calcined at different temperatures (figures for lines, °C) and ground in the mortar (10 min); in the drum ball mill (БШМ) (30 min); and in the planetary-centrifugal mill (ПЦМ) (45 s)

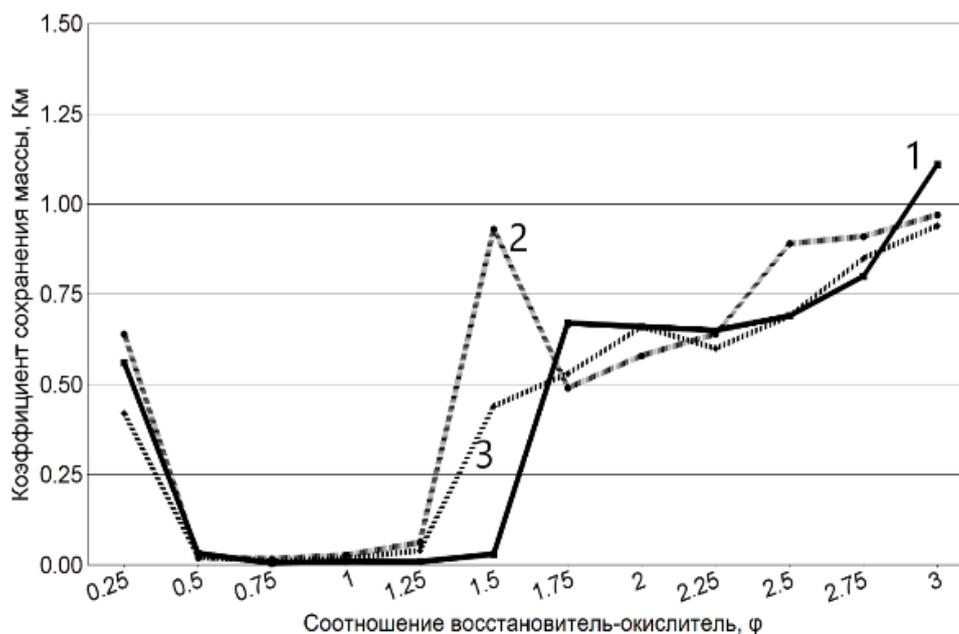


Рис. 11. Зависимость коэффициента сохранения массы продукта K_M от величины критерия ϕ при горении геля из сухих реагентов (СВС-Г).

Цифры при линиях обозначают номера опытов

Fig. 11. The dependence of the product mass conservation coefficient K_M on the value of the criterion ϕ at the combustion of gel from dry reagents (SHS-G). The numbers on the lines indicate the numbers of experiments

продуктов СВС-Г, синтезированных при различных значениях ϕ (рис. 18).

Как видно из рис. 17, прокаливание (650 °С, 1 ч) синтезированных продуктов СВС-Р и СВС-Г существенно повышает их фотокаталитическую активность, особенно продуктов СВС-Г, которые за 3,5–4,5 ч ультрафиолетового облучения способствуют практически полному разложению фенола. Такая активность продуктов объясняется не только их значительным очищением от примеси углерода при прокаливании до уровня 1 % ([11] и рис. 15), но и наименьшими размерами частиц ZnO (рис. 18). Наиболее активный продукт СВС-Г при $\phi=2$ имеет наименьший средний размер частиц $D_{50}=2,37$ мкм и 90 % частиц меньше 27 мкм. В продукте СВС-Г при $\phi=1$ со средним размером частиц $D_{50}=3,81$ мкм наблюдается даже присутствие 4 % наночастиц размером менее 0,035 мкм, а 90 % частиц имеют размер менее 22 мкм. Наиболее крупными являются частицы при $\phi=0,25$: средний размер $D_{50}=5,4$ мкм, 90 % частиц размером менее 55 мкм. Однако через какое-то время после начала ультрафиолетового облучения фотокаталитическая активность продуктов СВС-Г и СВС-Р становится одинаковой, например, через 3,5 ч при $\phi=2$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью увеличения фотокаталитической активности оксида цинка, синтезированного методом растворного СВС, проведено подробное исследование измельчения продукта СВС-Р в барабанной шаровой мельнице, планетарно-центробежной мельнице и в ступке. Интенсивное измельчение в БШМ и ПЦМ приводит

к прочному налипанию измельченного материала на размольные тела и стенки барабанов мельниц (рис. 3), что создает большие неудобства из-за необходимости их очистки; к потемнению измельченного продукта из-за большого загрязнения оксидом железа (30 % после размолла в БШМ и 36 % после размолла в ПЦМ согласно рис. 5) вследствие намола железа из стальных размольных тел и барабанов; к образованию крупных плотных агломератов из первоначальных мелких наноразмерных и субмикронных частиц ZnO синтезированного продукта (рис. 4). Самый чистый (без примеси железа) и мелкий порошок ZnO получается при простом растирании продукта синтеза в керамической ступке.

Размолотые любым способом непрокаленные порошки ZnO проявляют слабые фотокаталитические свойства в разложении фенола (рис. 9) из-за их загрязнения до 10 % углеродом (рис. 5, таблица 1). Наблюдаемое на рис. 9 увеличение концентрации фенола на 20 % свыше 100 % может быть объяснено выделением несгоревших остатков органического топлива из пористых агломератов непрокаленных частиц ZnO в раствор. Эти остатки обладают флуоресцентными свойствами, аналогичными фенолу, и общая концентрация этих остатков и фенола отражается на графике и может превышать 100 % [11]. (Прокалка при 650 °С в течение 1 ч и более приводит к значительному уменьшению остатков несгоревшего органического топлива в пористых агломератах частиц ZnO. Превышения 100 % относительной концентрации фенола в экспериментах по фотокаталитическому разложению фенола под действием ультрафиолетового облучения не наблюдается [11].)

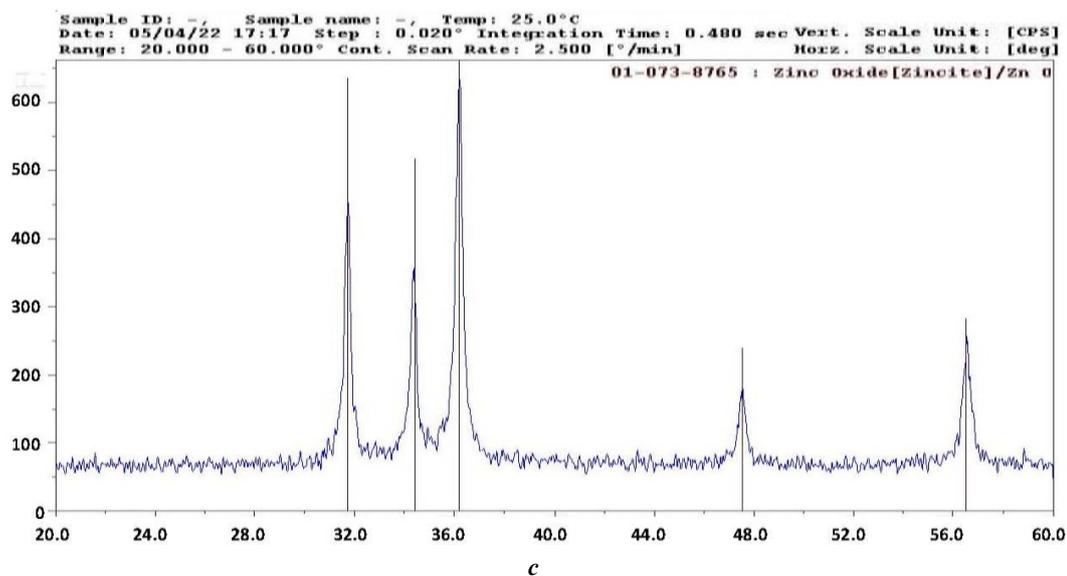
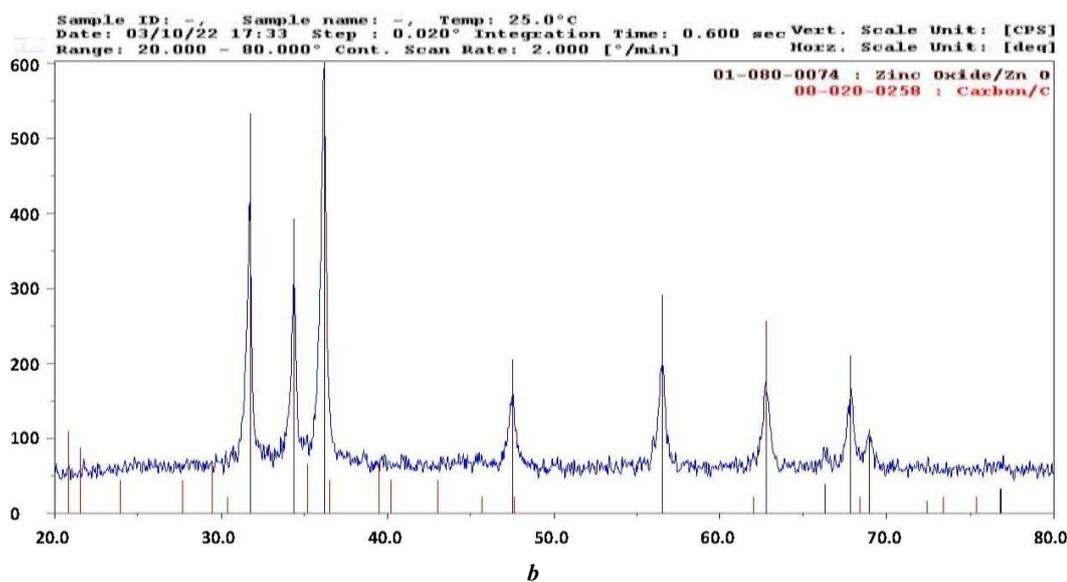
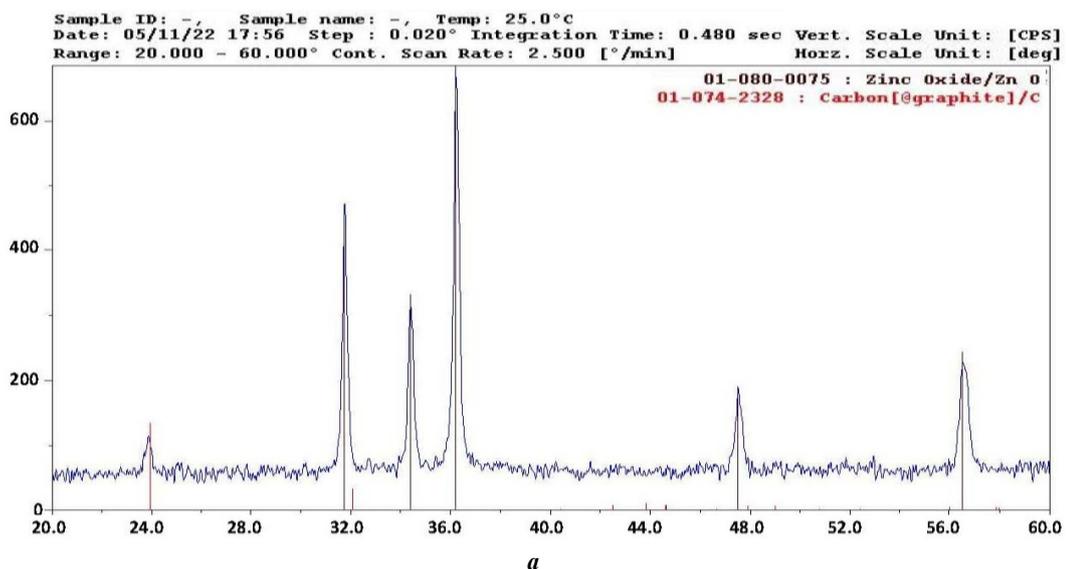


Рис. 12. Рентгеновские дифрактограммы непрокаленного продукта горения геля (CBC-Г) при:

a - $\varphi=0,25$; *b* - $\varphi=1$; *c* - $\varphi=2$

Fig. 12. XRD patterns of the non-calcined gel combustion (SHS-G) product at various φ :

a - $\varphi=0,25$; *b* - $\varphi=1$; *c* - $\varphi=2$

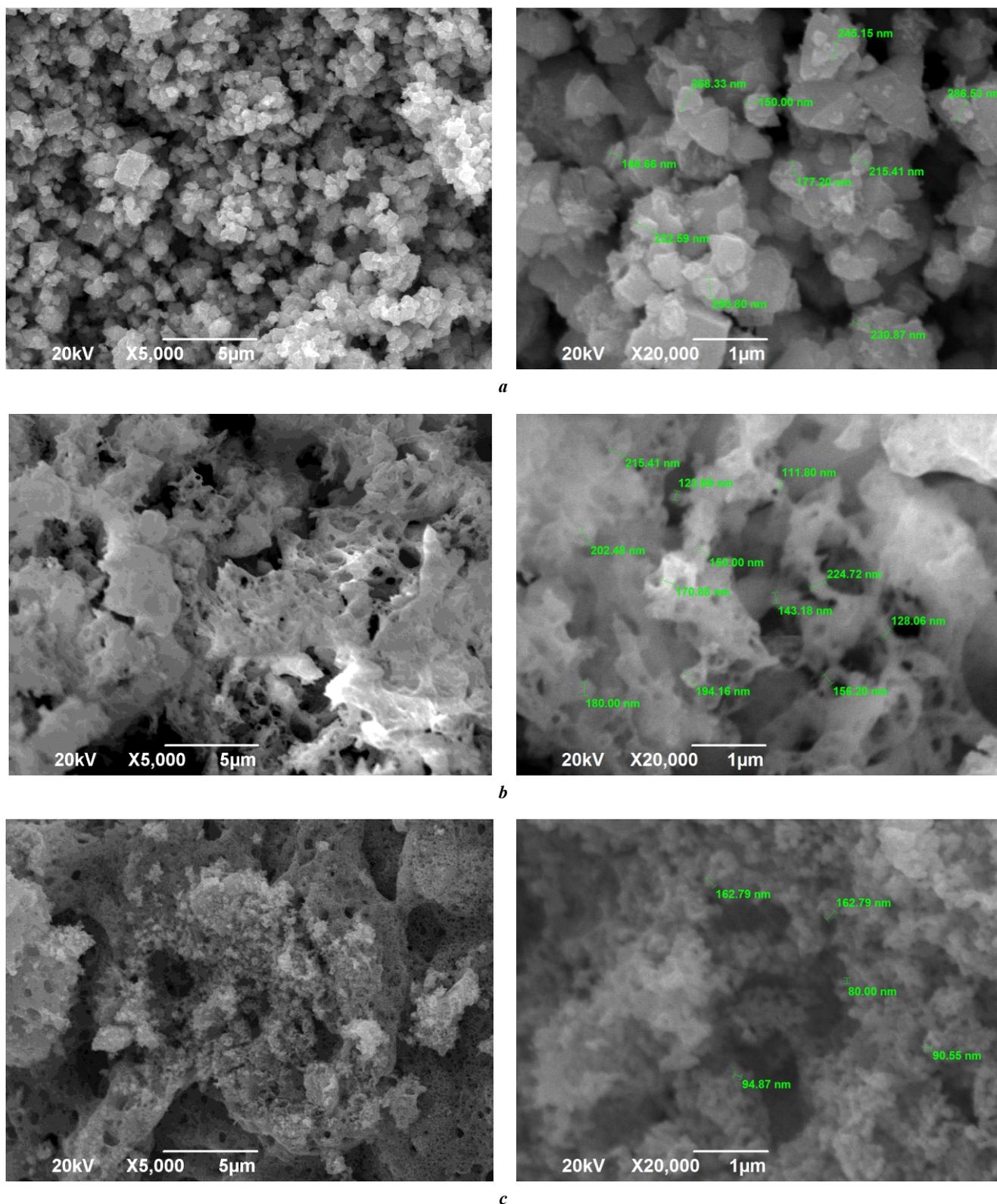
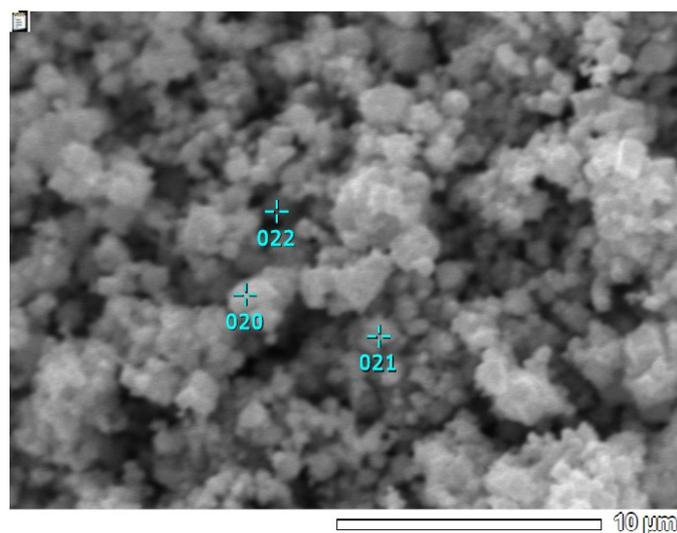
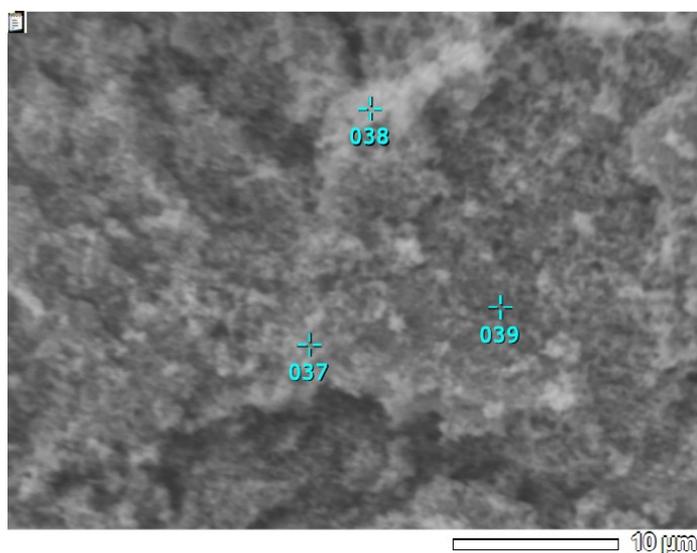


Рис. 13. Микроструктура непрокаленного продукта горения геля (СВС-Г) при:
a – $\varphi=0,25$; *b* – $\varphi=1$; *c* – $\varphi=2$
Fig. 13. Microstructure of the non-calcined gel combustion (SHS-G) product at various φ :
a – $\varphi=0.25$; *b* – $\varphi=1$; *c* – $\varphi=2$



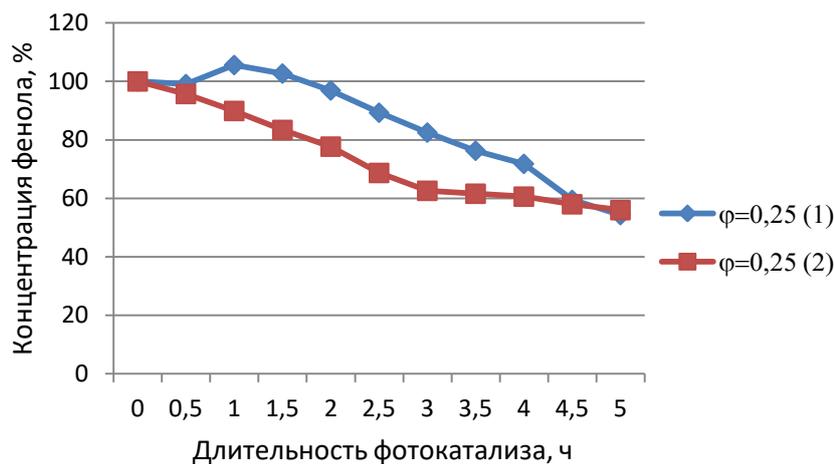
Элемент	Массовое содержание, %, в точках		
	20	21	22
C	1,77	0,95	0,83
O	13,95	6,02	6,73
Zn	84,29	93,03	92,44

Рис. 14. Локальное содержание элементов непрокаленного продукта горения геля (CBC-Г) при $\varphi=0,25$
Fig. 14. The local elemental composition of the non-calcined gel combustion (SHS-G) product at $\varphi=0.25$

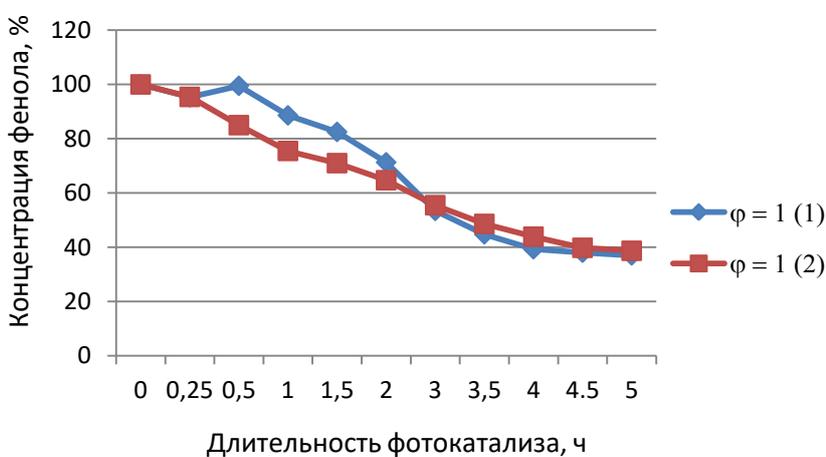


Элемент	Массовое содержание, %, в точках		
	037	038	039
C	0,83	1,14	0,86
O	6,63	7,77	6,43
Zn	92,54	91,09	92,71

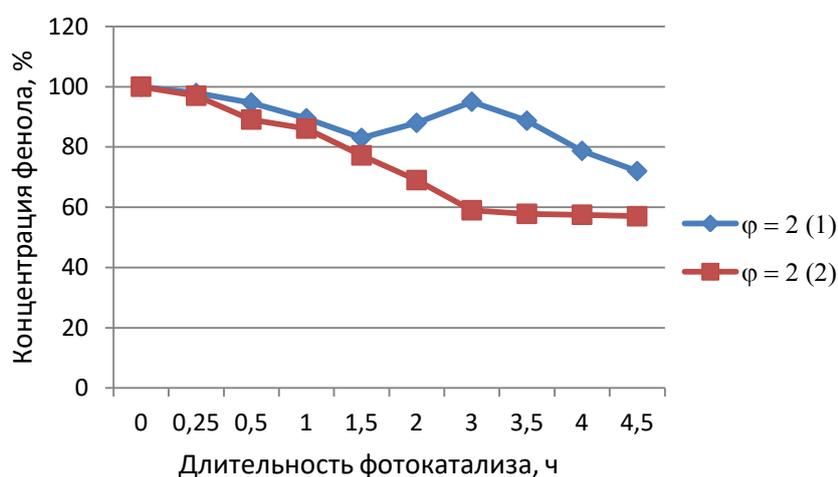
Рис. 15. Локальное содержание элементов прокаленного продукта горения геля (CBC-Г) при $\varphi=2$
Fig. 15. The local elemental composition of the calcined gel combustion (SHS-G) product at $\varphi=2$



a



b



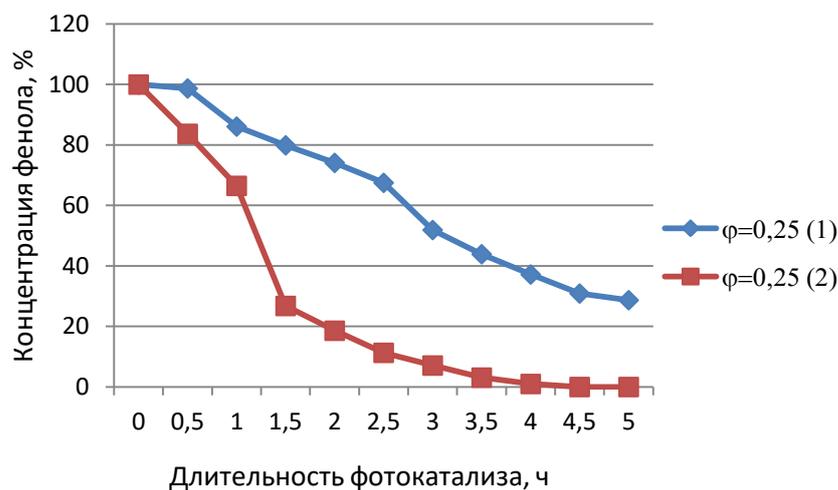
c

Рис. 16. Изменение во времени под действием ультрафиолетового облучения относительной концентрации фенола в водном растворе со взвесью частиц непрокаленных продуктов горения раствора (СВС-Р) (1) и горения геля (СВС-Г) (2), синтезированных при:

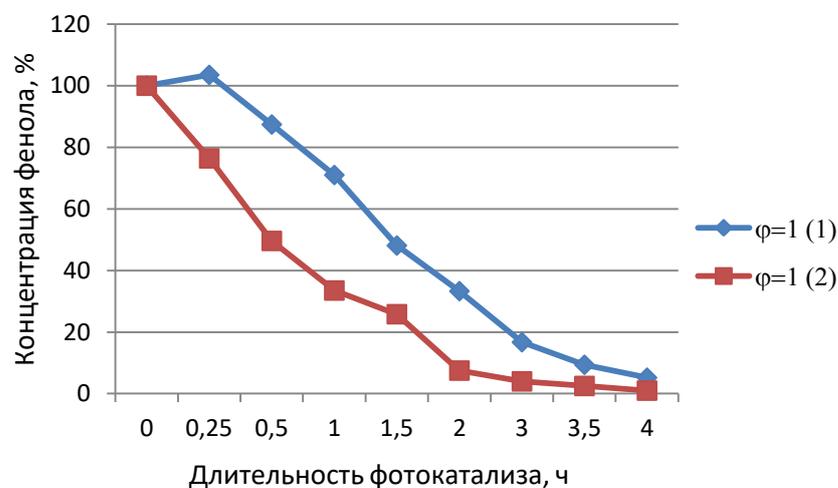
a – $\varphi=0,25$; b – $\varphi=1$; c – $\varphi=2$

Fig. 16. Change in time under the action of ultraviolet irradiation of the phenol relative concentration in an aqueous solution with a suspension of particles of non-calcined products of solution combustion (SHS-S) (1) and gel combustion (SHS-G) (2) synthesized at:

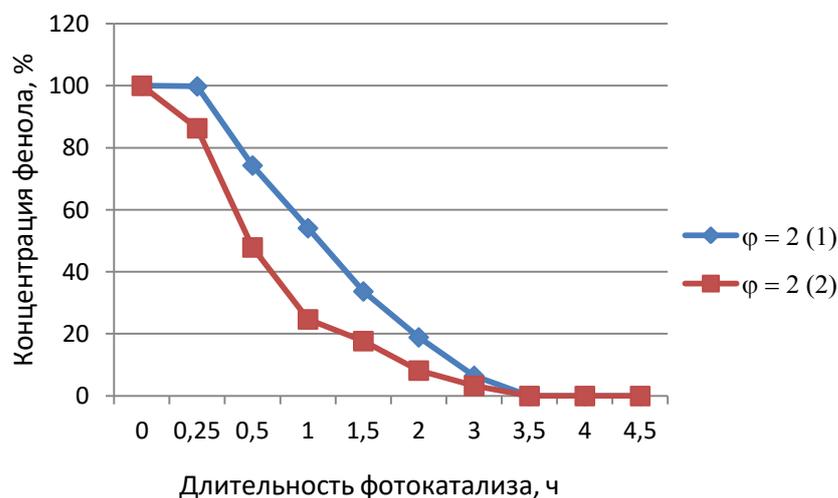
a – $\varphi=0.25$; b – $\varphi=1$; c – $\varphi=2$



a



b



c

Рис. 17. Изменение во времени под действием ультрафиолетового облучения относительной концентрации фенола в водном растворе со взвесью частиц прокаленных продуктов горения раствора (СВС-Р) (1) и горения геля (СВС-Г) (2), синтезированных при:

a – $\varphi=0,25$; b – $\varphi=1$; c – $\varphi=2$

Fig. 17. Change in time under the action of ultraviolet irradiation of the phenol relative concentration in an aqueous solution with a suspension of particles of calcined products of solution combustion (SHS-S) (1) and gel combustion (SHS-G) (2) synthesized at: a – $\varphi=0.25$; b – $\varphi=1$; c – $\varphi=2$

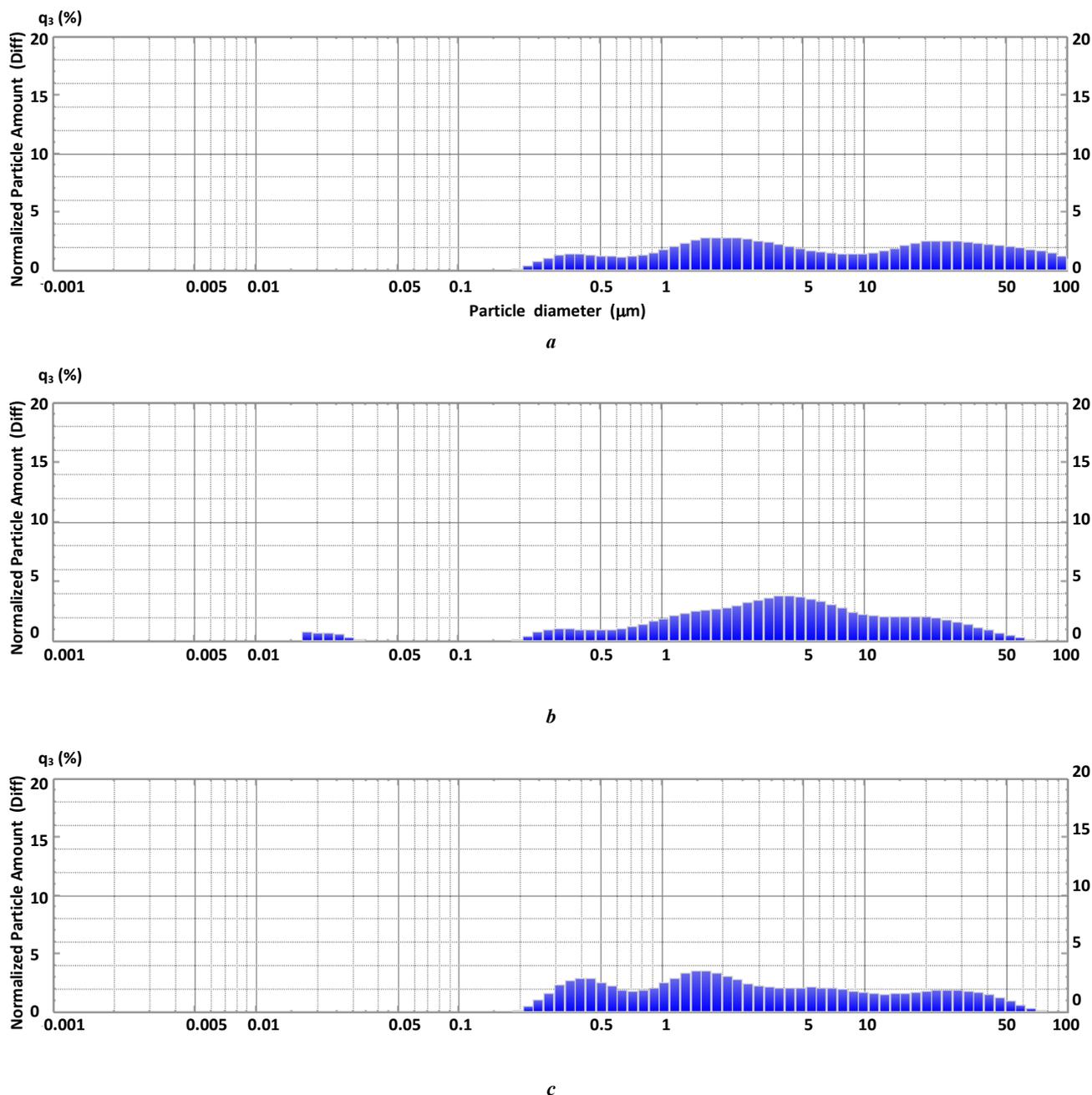


Рис. 18. Гранулометрический состав (зависимость относительного содержания частиц q_3 (%) от диаметра частиц) прокаленного и измельченного в ступке (10 мин) продукта СВС-Г, синтезированного при:

a – $\varphi=0,25$, $D_{50}=5,4$ мкм; **b** – $\varphi=1$, $D_{50}=3,81$ мкм; **c** – $\varphi=2$, $D_{50}=2,37$ мкм

Fig. 18. The particle-size distribution (the dependence of the normalized particle amount q_3 (%) on the particle diameter) of the calcined and ground in the mortar (10 minutes) SHS-G product synthesized at:

a – $\varphi=0.25$, $D_{50}=5.4$ μm ; **b** – $\varphi=1$, $D_{50}=3.81$ μm ; **c** – $\varphi=2$, $D_{50}=2.37$ μm

Прокаливание (окислительный обжиг) при 650 °С в течение 1 ч значительно снижает содержание примеси углерода в продукте СВС-Р до уровня 1–2 %, но не освобождает от примеси железа в продукте, размолом в БШМ и ПЦМ (рис. 8). Аморфная составляющая из остатков несгоревшего топлива в структуре прокаленных продуктов отсутствует (рис. 6). Наиболее однородная и мелкая структура порошка получается после измельчения в ступке (рис. 7). В результате наибольшая фотокаталитическая активность в реакции разложения фенола в водном растворе под действием ультрафиоле-

тового облучения наблюдается у прокаленного порошка ZnO, измельченного в керамической ступке (рис. 10). Однако эта фотокаталитическая активность не превышает фотокаталитическую активность прокаленного порошка ZnO без всякого измельчения, приведенную в работе [11].

Таким образом, за счет измельчения наноструктурного продукта растворного СВС не удалось повысить его фотокаталитическую активность в разложении фенола. Во-первых, измельчение в керамической ступке несколько снижает фотокаталитическую активность

из-за увеличения размеров агломератов нано- и субмикронных частиц порошка ZnO. Во-вторых, измельчение в барабанной шаровой и планетарно-центробежной мельницах даже существенно ухудшает фотокаталитическую активность как за счет еще большего увеличения размеров и плотности агломератов частиц порошка ZnO, так и за счет загрязнения примесями железа из стальных размольных тел и барабанов мельниц.

Исследование другой разновидности процесса СВС – при синтезе нанопорошка ZnO из геля, образованного из увлажненных исходных сухих смесей нитрата цинка и глицина (процесс СВС-Г), показало, что его характеристики и продукт, хотя и похожи (как это видно из сравнения рис. 1 и рис. 11, а также из описания продуктов), по некоторым позициям выгодно отличаются от процесса растворного СВС (СВС-Р). Во-первых, процесс СВС-Г реализуется проще и быстрее, так как нет необходимости готовить насыщенные растворы реагентов, горение начинается значительно быстрее (в среднем за 1,5 мин), чем в случае растворенных реагентов (в среднем за 8 мин), так как в случае процесса СВС-Р много времени тратится на нагрев раствора до кипения воды и на испарение воды до образования геля. Во-вторых, синтезированный продукт СВС-Г получается мельче и чище по содержанию примесей углерода (рис. 11–14). Среднее содержание углерода в непрокаленном продукте СВС-Г составляет 1–2 % при разных значениях критерия ϕ , в то время как в непрокаленном продукте СВС-Р среднее содержание углерода составляет около 10 % [11]. Прокаливание при температуре 650 °С в течение 1 ч заметно снижает среднее содержание примеси углерода в продукте СВС-Г с 2 % у непрокаленного продукта до 1 % (рис. 15). В среднем около 1 % углерода содержится и в продукте СВС-Р после прокаливания при 650 °С [11].

Непрокаленные продукты СВС-Г и СВС-Р в разложении фенола обладают невысокой фотокаталитической активностью (рис. 16), которая у продукта СВС-Г немного выше из-за большей чистоты по содержанию примеси углерода. Прокаливание синтезированных продуктов СВС-Г и СВС-Р существенно повышает их фотокаталитическую активность (рис. 17), особенно продуктов СВС-Г, которые за 3,5–4,5 ч ультрафиолетового облучения способствуют практически полному разложению фенола. Такая активность продуктов объясняется не только их значительным очищением от примеси углерода при прокаливании до уровня 1 % ([11] и рис. 15), но и наименьшими размерами частиц ZnO (рис. 18). Однако разница между фотокаталитической активностью продуктов СВС-Г и СВС-Р, как непрокаленных (рис. 16), так и прокаленных (рис. 17), в разложении фенола заметна только в первые несколько часов (3,5–5 ч в большинстве случаев) ультрафиолетового облучения, затем эта разница исчезает, т. е. продукты СВС-Г и СВС-Р обладают практически одинаковой фотокаталитической активностью в разложении фенола под действием ультрафиолетового облучения.

Такой результат можно объяснить тем, что оба родственных процесса – горение раствора экзотермической смеси исходных реагентов окислителя нитрата цинка и органического топлива глицина (СВС-Р) и горение геля из увлажненной смеси сухих исходных реагентов (СВС-Г) – приводят к синтезу практически одного

и того же продукта – высокодисперсного кристаллического порошка оксида цинка ZnO с примесью аморфных несгоревших остатков органического топлива в виде свободного и связанного углерода (рис. 2 и 13). После прокаливания продукта горения в течение 1 ч при 650 °С в муфельной печи с воздушной атмосферой содержание углерода снижается в среднем до 1 %, и прокаленный продукт синтеза приобретает однородную структуру порошкового тела из пористых агломератов размером до 100 мкм, спеченных из кристаллических наноразмерных и субмикронных частиц ZnO со средним размером кристаллитов от 10 до 50 нм. Такой наноструктурный оксид цинка демонстрирует высокую фотокаталитическую активность в разложении фенола в водном растворе со взвесью частиц ZnO под действием ультрафиолетового облучения, приводя к практически полному разложению фенола менее чем за 4,5 ч. Такая фотокаталитическая активность сопоставима с активностью в фотокаталитическом разложении фенола порошков ZnO с наноразмерной субструктурой, полученных гидротермальным методом, после обжига при 650 °С в течение 3–5 ч [14]. При этом методы СВС-Р и СВС-Г значительно более производительны по сравнению с гидротермальным методом, а синтезируемые частицы фотокатализатора имеют значительно большие размеры.

К положительным сторонам этих методов СВС следует также отнести наличие в составе их продуктов примесей углерода (до 1 % в прокаленных продуктах), которые могут способствовать повышению фотокаталитической активности синтезируемого ZnO, как показано в работах [15–17]. Кроме того, процессы СВС характеризуются повышенной дефектностью синтезируемых порошков из-за очень высоких скоростей нагрева и охлаждения продуктов горения, что также может повышать их фотокаталитическую активность [18; 19]. Еще одно достоинство синтезированных порошков ZnO состоит в том, что достаточно крупные спеченные пористые агломераты размером до 100 мкм из высокодисперсных частиц ZnO при их высокой фотокаталитической активности могут значительно упростить возможность их применения в состоянии взвеси в мембранной фотокаталитической установке глубокой очистки воды. Здесь отделение фотокатализатора после очистки воды можно будет проводить простым фильтрованием вместо значительно более сложного и малопродуктивного отделения на керамической ультрафильтрационной мембране с размером пор 100 нм [14].

Таким образом, ни за счет измельчения продукта горения раствора экзотермической смеси исходных реагентов нитрата цинка и глицина, ни за счет использования продукта горения геля из увлажненной смеси сухих реагентов не удалось повысить фотокаталитическую активность в разложении фенола высокодисперсного порошка оксида цинка ZnO, получаемого путем сжигания раствора смеси нитрата цинка с глицином, то есть методом растворного СВС. Авторы данной статьи продолжают исследование возможности повышения фотокаталитической активности этого порошка за счет его допирования различными металлическими элементами (Fe, Mg, Ni, Co), так как известно, что такое допирование может существенно повысить фотокаталитиче-

скую активность оксида цинка и сделать его эффективным в разложении органических загрязнителей воды при облучении видимым светом, а не только ультрафиолетовым излучением, что очень важно для практического применения фотокатализатора в очистке промышленных сточных вод [20; 21]. Тогда простой энергоэффективный метод сжигания смесей нитрата цинка с глицином позволит получать недорогой наноструктурный катализатор на основе допированного оксида цинка с высокой фотокаталитической активностью в разложении фенола под действием видимого света.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Наноструктурный оксид цинка ZnO, полученный методом растворного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при сжигании раствора смеси реагентов нитрата цинка с глицином и последующем прокаливании в окислительной воздушной атмосфере, обладает высокой фотокаталитической активностью в разложении фенола в водном растворе под действием ультрафиолетового облучения, но малоэффективен при облучении видимым светом.

2. Измельчение этого продукта СВС-Р в барабанной шаровой мельнице, планетарно-центробежной мельнице и в ступке с целью повышения его фотокаталитической активности не привело к желаемому результату. Интенсивное измельчение в БШМ и ПЦМ сопровождается большим загрязнением продукта оксидом железа вследствие намола железа из стальных размольных тел и барабанов, а также образованием крупных плотных агломератов из первоначальных мелких наноразмерных и субмикронных частиц ZnO, что существенно снижает фотокаталитическую активность измельченного продукта. Самый чистый (без примеси железа) и мелкий порошок ZnO получается при простом растирании продукта синтеза в керамической ступке, но его фотокаталитическая активность от этого не увеличивается.

3. Исследование другой разновидности процесса СВС – при синтезе ZnO из геля, образованного из увлажненных исходных сухих смесей нитрата цинка и глицина (процесс СВС-Г), показало, что его характеристики и продукт хотя и похожи, но отличаются от процесса СВС-Р. Во-первых, он реализуется проще и быстрее. Во-вторых, продукт СВС-Г получается мельче и чище по содержанию примесей углерода. Однако разница между фотокаталитической активностью продуктов СВС-Г и СВС-Р в разложении фенола заметна только на начальной стадии ультрафиолетового облучения, затем эта разница исчезает. Прокаленные продукты СВС-Г и СВС-Р обладают практически одинаковой высокой фотокаталитической активностью в разложении фенола под действием ультрафиолетового облучения, приводя за 3,5–4,5 ч ультрафиолетового облучения к практически полному разложению фенола.

4. Ни за счет измельчения продукта СВС-Р, ни за счет использования метода СВС-Г не удалось повысить фотокаталитическую активность в разложении фенола высокодисперсного порошка оксида цинка, получаемого этими методами СВС. Возможно, продолжение этих исследований в направлении использования допирования различными металлическими элементами (Fe, Mg, Ni, Co) оксида цинка, синтезируемого при сжигании

смесей реагентов, поможет существенно повысить его фотокаталитическую активность и сделать эффективным в разложении фенола при облучении видимым светом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anku W.W., Mamo M.A., Govender P.P. Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatment methods // *Phenolic Compounds – Natural Sources, Importance and Applications*. Croatia: InTechOpen, 2017. P. 419–443. DOI: [10.5772/66927](https://doi.org/10.5772/66927).
2. Alberti S., Basciu I., Vocciante M., Ferretti M. Experimental and physico-chemical comparison of ZnO nanoparticles' activity for photocatalytic applications in wastewater treatment // *Catalysts*. 2021. Vol. 11. № 6. P. 678–691. DOI: [10.3390/catal11060678](https://doi.org/10.3390/catal11060678).
3. Ong C.B., Ng L.Y., Mohammad A.W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. Vol. 81. Part 1. P. 536–551. DOI: [10.1016/j.rser.2017.08.020](https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020).
4. Kumar N., Yadav S., Mittal A., Kumari K. Photocatalysis by zinc oxide-based nanomaterials // *Nanostructured Zinc Oxide. Synthesis, Properties and Applications*. The Netherlands: Elsevier, 2021. P. 393–457. DOI: [10.1016/B978-0-12-818900-9.00005-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818900-9.00005-X).
5. Patil K.C., Hedge M.S., Rattan T., Aruna S.T. Chemistry of nanocrystalline oxide materials: combustion synthesis, properties and applications. New Jersey: World Scientific, 2008. 362 p. DOI: [10.1142/6754](https://doi.org/10.1142/6754).
6. González-Cortés L.S., Imbert F.E. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS) // *Applied Catalysis A: General*. 2013. Vol. 452. P. 117–131. DOI: [10.1016/J.APCATA.2012.11.024](https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2012.11.024).
7. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials // *Chemical Reviews*. 2016. Vol. 116. № 23. P. 14493–14586. DOI: [10.1021/acs.chemrev.6b00279](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279).
8. Hwang C.-C., Wu T.-Yu. Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method // *Materials Science and Engineering B*. 2004. Vol. 111. № 2-3. P. 197–206. DOI: [10.1016/j.mseb.2004.04.021](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.04.021).
9. Riahi-Noori N., Sarraf-Mamoory R., Alizadeh P., Mehdikhani A. Synthesis of ZnO nano powder by a gel combustion method // *Journal of Ceramic Processing Research*. 2008. Vol. 9. № 3. P. 246–249.
10. Zak A.K., Abrishami M.E., Majid W.H.A., Yousefi R., Hosseini S.M. Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol-gel combustion method // *Ceramics International*. 2011. Vol. 37. № 1. P. 393–398. DOI: [10.1016/j.ceramint.2010.08.017](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.08.017).
11. Amosov A.P., Novikov V.A., Kachkin E.M., Kryukov N.A., Titov A.A., Sosnin I.M., Merson D.L. The solution combustion synthesis of ZnO powder for the photodegradation of phenol // *Ceramics*. 2022. Vol. 5. № 4. P. 928–946. DOI: [10.3390/ceramics5040067](https://doi.org/10.3390/ceramics5040067).
12. Khaliullin S.M., Zhuravlev V.D., Ermakova L.V., Buldakova L.Y., Yanchenko M.Y., Porotnikova N.M. Solution combustion synthesis of ZnO using binary fuel

- (glycine + citric acid) // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2019. Vol. 28. № 4. P. 226–232. DOI: [10.3103/S1061386219040058](https://doi.org/10.3103/S1061386219040058).
- Ermakova L.V., Zhuravlev V.D., Khaliullin Sh.M., Vovkotrub E.G. Thermal analysis of the products of SCS of zinc nitrate with glycine and citric acid // *Thermochimica Acta*. 2020. Vol. 695. Article number 178809. DOI: [10.1016/j.tca.2020.178809](https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178809).
 - Викарчук А.А., Соснин И.М., Степанов С.В., Степанов А.С. Нанотехнология глубокой очистки сточных вод аэропортов от токсических загрязнений, материалы и оборудование для ее реализации // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2018. № 12. С. 18–23. EDN: [YPXEFV](https://www.edn.net/YPXEFV).
 - Haibo O., Feng H.J.F., Cuiyan Li., Liyun C., Jie F. Synthesis of carbon doped ZnO with a porous structure and its solar-light photocatalytic properties // *Materials Letters*. 2013. Vol. 111. P. 217–220. DOI: [10.1016/j.matlet.2013.08.081](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.08.081).
 - Bechambi O., Sayadi S., Najjar W. Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of C-doped ZnO: effect of operational parameters and photodegradation mechanism // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. Vol. 32. P. 201–210. DOI: [10.1016/j.jiec.2015.08.017](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.08.017).
 - Pan L., Muhammad T., Ma L., Huang Z.-F., Wang S., Wang L., Zou J.-J., Zhang X. MOF-derived C-doped ZnO prepared via a two-step calcination for efficient photocatalysis // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016. Vol. 189. P. 181–191. DOI: [10.1016/j.apcatb.2016.02.066](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.066).
 - Xanthopoulou G. Catalytic properties of the SHS products. Review // *Advances in Science and Technology*. 2010. Vol. 63. P. 287–296. DOI: [10.4028/www.scientific.net/AST.63.287](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.63.287).
 - Al-Sabahi J., Bora T., Al-Abri M., Dutta J. Controlled defects of zinc oxide nanorods for efficient visible light photocatalytic degradation of phenol // *Materials*. 2016. Vol. 9. № 4. Article number 238. DOI: [10.3390/ma9040238](https://doi.org/10.3390/ma9040238).
 - Reddy I.N., Reddy C.V., Shim J., Akkinapally B., Cho M., Yoo K., Kim D. Excellent visible-light driven photocatalyst of (Al, Ni) co-doped ZnO structures for organic dye degradation // *Catalysis Today*. 2020. Vol. 340. P. 277–285. DOI: [10.1016/j.cattod.2018.07.030](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.030).
 - Nadeem M.S., Munawar T., Mukhtar F., Rahman M.N., Riaz M., Iqbal F. Enhancement in the photocatalytic and antimicrobial properties of ZnO nanoparticles by structural variations and energy bandgap tuning through Fe and Co co-doping // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. № 8. P. 11109–11121. DOI: [10.1016/j.ceramint.2020.12.234](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.234).
 - Alberty S., Basciu I., Vocciante M., Ferretti M. Experimental and physico-chemical comparison of ZnO nanoparticles' activity for photocatalytic applications in wastewater treatment. *Catalysts*, 2021, vol. 11, no. 6, pp. 678–691. DOI: [10.3390/catal11060678](https://doi.org/10.3390/catal11060678).
 - Ong C.B., Ng L.Y., Mohammad A.W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, vol. 81, part 1, pp. 536–551. DOI: [10.1016/j.rser.2017.08.020](https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020).
 - Kumar N., Yadav S., Mittal A., Kumari K. Photocatalysis by zinc oxide-based nanomaterials. *Nanostructured Zinc Oxide. Synthesis, Properties and Applications*. The Netherlands, Elsevier Publ., 2021, pp. 393–457. DOI: [10.1016/B978-0-12-818900-9.00005-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818900-9.00005-X).
 - Patil K.C., Hedge M.S., Rattan T., Aruna S.T. *Chemistry of nanocrystalline oxide materials: combustion synthesis, properties and applications*. New Jersey, World Scientific Publ., 2008. 362 p. DOI: [10.1142/6754](https://doi.org/10.1142/6754).
 - González-Cortés L.S., Imbert F.E. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS). *Applied Catalysis A: General*, 2013, vol. 452, pp. 117–131. DOI: [10.1016/J.APCATA.2012.11.024](https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2012.11.024).
 - Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials. *Chemical Reviews*, 2016, vol. 116, no. 23, pp. 14493–14586. DOI: [10.1021/acs.chemrev.6b00279](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279).
 - Hwang C.-C., Wu T.-Yu. Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method. *Materials Science and Engineering B*, 2004, vol. 111, no. 2-3, pp. 197–206. DOI: [10.1016/j.mseb.2004.04.021](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.04.021).
 - Riahi-Noori N., Sarraf-Mamoory R., Alizadeh P., Mehdikhani A. Synthesis of ZnO nano powder by a gel combustion method. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2008, vol. 9, no. 3, pp. 246–249.
 - Zak A.K., Abrishami M.E., Majid W.H.A., Yousefi R., Hosseini S.M. Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol-gel combustion method. *Ceramics International*, 2011, vol. 37, no. 1, pp. 393–398. DOI: [10.1016/j.ceramint.2010.08.017](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.08.017).
 - Amosov A.P., Novikov V.A., Kachkin E.M., Kryukov N.A., Titov A.A., Sosnin I.M., Merson D.L. The solution combustion synthesis of ZnO powder for the photodegradation of phenol. *Ceramics*, 2022, vol. 5, no. 4, pp. 928–946. DOI: [10.3390/ceramics5040067](https://doi.org/10.3390/ceramics5040067).
 - Khaliullin S.M., Zhuravlev V.D., Ermakova L.V., Buldakova L.Y., Yanchenko M.Y., Porotnikova N.M. Solution combustion synthesis of ZnO using binary fuel (glycine + citric acid). *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2019, vol. 28, no. 4, pp. 226–232. DOI: [10.3103/S1061386219040058](https://doi.org/10.3103/S1061386219040058).
 - Ermakova L.V., Zhuravlev V.D., Khaliullin Sh.M., Vovkotrub E.G. Thermal analysis of the products of SCS of zinc nitrate with glycine and citric acid. *Thermochimica Acta*, 2020, vol. 695, article number 178809. DOI: [10.1016/j.tca.2020.178809](https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178809).
 - Vikarchuk A.A., Sosnin I.M., Stepanov S.V., Stepanov A.S. Nanotechnology for deep sewage treatment of

REFERENCES

- Anku W.W., Mamo M.A., Govender P.P. Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatment methods. *Phenolic Compounds – Natural Sources, Importance and Applications*. Croatia, InTechOpen Publ., 2017, pp. 419–443. DOI: [10.5772/66927](https://doi.org/10.5772/66927).

- airports from toxic pollution, materials and equipment for its implementation. *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie*, 2018, no. 12, pp. 18–23. EDN: [YPXEFV](#).
15. Haibo O., Feng H.J.F., Cuiyan Li., Liyun C., Jie F. Synthesis of carbon doped ZnO with a porous structure and its solar-light photocatalytic properties. *Materials Letters*, 2013, vol. 111, pp. 217–220. DOI: [10.1016/j.matlet.2013.08.081](#).
16. Bechambi O., Sayadi S., Najjar W. Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of C-doped ZnO: effect of operational parameters and photodegradation mechanism. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, vol. 32, pp. 201–210. DOI: [10.1016/j.jiec.2015.08.017](#).
17. Pan L., Muhammad T., Ma L., Huang Z.-F., Wang S., Wang L., Zou J.-J., Zhang X. MOF-derived C-doped ZnO prepared via a two-step calcination for efficient photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, vol. 189, pp. 181–191. DOI: [10.1016/j.apcatb.2016.02.066](#).
18. Xanthopoulou G. Catalytic properties of the SHS products. Review. *Advances in Science and Technology*, 2010, vol. 63, pp. 287–296. DOI: [10.4028/www.scientific.net/AST.63.287](#).
19. Al-Sabahi J., Bora T., Al-Abri M., Dutta J. Controlled defects of zinc oxide nanorods for efficient visible light photocatalytic degradation of phenol. *Materials*, 2016, vol. 9, no. 4, article number 238. DOI: [10.3390/ma9040238](#).
20. Reddy I.N., Reddy C.V., Shim J., Akkinepally B., Cho M., Yoo K., Kim D. Excellent visible-light driven photocatalyst of (Al, Ni) co-doped ZnO structures for organic dye degradation. *Catalysis Today*, 2020, vol. 340, pp. 277–285. DOI: [10.1016/j.cattod.2018.07.030](#).
21. Nadeem M.S., Munawar T., Mukhtar F., Rahman M.N., Riaz M., Iqbal F. Enhancement in the photocatalytic and antimicrobial properties of ZnO nanoparticles by structural variations and energy bandgap tuning through Fe and Co co-doping. *Ceramics International*, 2021, vol. 47, no. 8, pp. 11109–11121. DOI: [10.1016/j.ceramint.2020.12.234](#).

The formation of highly dispersed zinc oxide powder during combustion of zinc nitrate with glycine mixture and its application for photocatalytic phenol decomposition

© 2023

Aleksandr P. Amosov^{*1,3}, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Head of Chair “Metals Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials”

Vladislav A. Novikov^{1,4}, PhD (Engineering),

assistant professor of Chair “Metals Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials”

Egor M. Kachkin^{1,5}, student

Nikita A. Kryukov^{1,6}, student

Aleksandr A. Titov^{1,7}, student

Ilya M. Sosnin^{2,8}, junior researcher at the Research Institute of Advanced Technologies

¹Samara State Technical University, Samara (Russia)

²Togliatti State University, Togliatti (Russia)

*E-mail: mvm@samgtu.ru
egundor@yandex.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1994-5672>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8052-305X>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4745-2237>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6900-4278>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8707-6523>

⁸ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5302-3260>

Received 13.07.2022

Accepted 02.05.2023

Abstract: The paper presents the results of a detailed study of the process and products of combustion during self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of ZnO zinc oxide powder from mixtures of such common reagents as oxidizer zinc nitrate and reducing agent (fuel) glycine, as well as the application of synthesized highly dispersed submicron and nanosized ZnO powder for the phenol photocatalytic decomposition under the action of ultraviolet irradiation. An aqueous solution of a mixture of reagents (the SHS-S process or Solution Combustion Synthesis – SCS) and the gel from a mixture of initial dry reagents formed when they were moistened due to hygroscopicity (the SHS-G process or Gel Combustion Synthesis – GCS) were combusted. The authors studied the phase and chemical compositions, the structure of the combustion product, and the effect of calcination in an oxidizing air medium and grinding in drum ball and planetary-centrifugal mills, as well as in mortar, on them and their photocatalytic activity. The study showed that calcination considerably increases the photocatalytic activity of combustion products due to a significant decrease in carbon impurity in the unburned fuel remains, and grinding in mills reduces the photocatalytic activity due to iron contamination and coarsening of ZnO particle agglomerates. The difference between the photocatalytic activity of the SHS-G and SHS-S products in the phenol decomposition is evident only at the initial stage of ultraviolet irradiation, after which this difference disappears.

The authors discuss the direction of further research to increase significantly the photocatalytic activity of zinc oxide synthesized during combustion to use it effectively for the phenol decomposition under the action of visible light.

Keywords: highly dispersed zinc oxide powder; zinc oxide; zinc nitrate and glycine mixture; photocatalytic phenol decomposition; combustion; self-propagating high-temperature synthesis; ZnO.

Acknowledgments: The work was carried out under the financial support of the Russian Science Foundation within the project No. 22-29-00287.

For citation: Amosov A.P., Novikov V.A., Kachkin E.M., Kryukov N.A., Titov A.A., Sosnin I.M. The formation of highly dispersed zinc oxide powder during combustion of zinc nitrate with glycine mixture and its application for photocatalytic phenol decomposition. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 2, pp. 9–33. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-2.