



УДК: 544.478.23:628.3:504.064.36

Сарбиназ УСНАТДИНОВА,
Базовый докторант Национального университета Узбекистана
Гоззал СИДРАСУЛИЕВА,
Базовый докторант Национального университета Узбекистана
Бахтиёр САГДУЛЛАЕВ,
Доцент Национального университета Узбекистана, к.х.н
Хамдам АКБАРОВ,
Профессор Национального университета Узбекистана, д.х.н
Нуриддин КАТТАЕВ,
Профессор Национального университета Узбекистана, д.х.н
E-mail: sarbinazparhatovna@gmail.com

Статья представлена профессором ИОИХ АН РУз, д.х.н И.Эшметовым

SYNTHESIS AND STRUCTURAL-MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF CdS/ZnS/CuS COMPOSITE BASED ON LOCAL INDUSTRIAL WASTE

Annotation

A CdS/ZnS/CuS composite was synthesized from AMMC waste using a hydrometallurgical method. The formation of a multiphase nanostructure with particle sizes of 50–120 nm and a uniform elemental distribution was confirmed by XRF, Raman, XRD, SEM and EDS analyses. Photocatalytic tests demonstrated 92% degradation of methylene blue (10 mg/L) within 60 minutes under solar irradiation.

Keywords: CdS/ZnS/CuS composite, metallurgical furnaces, photocatalysis, methylene blue, structural and morphological properties, Raman spectroscopy, SEM/EDS, wastewater treatment

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА CdS/ZnS/CuS НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Аннотация

На основе отходов АГМК гидрометаллургическим методом синтезирован композит CdS/ZnS/CuS. Методами XRF, Raman, XRD, SEM и EDS подтверждено образование многофазной наноструктуры с частицами 50–120 нм и равномерным распределением элементов. Фотокаталитические испытания показали 92 % деградации метиленового синего (10 мг/л) за 60 минут под воздействием солнечного излучения.

Ключевые слова: CdS/ZnS/CuS композит, металлургические отходы, фотокатализ, метиленовый синий, структурно-морфологические свойства, Raman-спектроскопия, SEM/EDS, очистка сточных вод

MAHALLIY SANOAT CHIQINDILARI ASOSIDA CdS/ZnS/CuS KOMPOZITI SINTEZI VA STRUKTURAVIY-MORFOLOGIK XOSSALARI

Анотасија

OTMK chiqindilaridan gidrometallurgik usul yordamida CdS/ZnS/CuS kompoziti sintez qilingan. XRF, Raman, XRD, SEM va EDS usullari yordamida 50–120 nm o'lchamli zarralarga ega ko'fazali nanostruktura va elementlarning bir tekis taqsimlanganligi tasdiqlandi. Quyosh nurlari ta'sirida 60 daqiqa davomida o'tkazilgan fotokatalitik sinovlar metilen ko'king (10 mg/l) 92% darajada parchalanishini ko'rsatdi.

Kalit so'zlari: CdS/ZnS/CuS kompoziti, metallurgiya chiqindilari, fotokataliz, metilen ko'ki, strukturaviy-morfologik xossalari, Raman-spektroskopiya, SEM/EDS, oqova suvlarinin tozalash

Введение. Загрязнение водных ресурсов органическими красителями и другими устойчивыми соединениями остаётся одной из наиболее актуальных экологических проблем современности. По оценкам, текстильная промышленность ежегодно сбрасывает значительные объёмы сточных вод, содержащих токсичные и канцерогенные красители, что оказывает серьёзное воздействие на здоровье человека и экосистемы [1, с. 247–255; 2, с. 953–971]. Среди существующих методов очистки (адсорбция, мембранные технологии, биodeградация) особый интерес представляют фотокаталитические процессы, позволяющие эффективно разрушать органические соединения под действием солнечного излучения [3, с. 2997–3027].

Цель настоящего исследования заключалась в синтезе нового композита CdS/ZnS/CuS на основе местных металлургических отходов Алмалыкского горно-металлургического комбината (АГМК) и в изучении его структурно-морфологических свойств, а также в оценке его фотокаталитической активности при деградации метиленового синего под действием солнечного излучения.

- Обзор литературы (Literature Review). Наиболее изученными фотокатализаторами являются TiO₂, ZnO, Fe₂O₃ и g-C₃N₄ [4, с. 1–21]. Однако их ограниченная фотоактивность в видимой области спектра стимулирует поиск альтернативных материалов, в частности, металлических сульфидов (CdS, ZnS, CuS), которые характеризуются меньшей шириной запрещённой зоны и эффективно поглощают видимый свет [5, с. 105–124].

Среди них CdS ($E_g \approx 2,42$ эВ) представляет собой один из наиболее исследованных фотокатализаторов, демонстрирующих высокую активность в процессах разложения органических красителей и фотокаталитического расщепления воды [5]. Однако его широкому практическому применению препятствуют склонность к фотокоррозии и высокая скорость рекомбинации фотоиндуцированных электрон-дырочных пар [7, с. 828–838]. Для подавления этих недостатков перспективной стратегией является создание гетероструктур, таких как CdS/ZnS или CdS/CuS, способствующих эффективному разделению носителей заряда и повышающих стабильность катализатора [6, с. 3869–3874; 8, с. 13642–13649].

ZnS ($E_g \approx 3,6$ эВ), обладающий широкой запрещённой зоной, часто используется в качестве защитного слоя для CdS, подавляя фотокоррозию и повышая фотостабильность композита. В свою очередь, CuS выступает эффективным акцептором электронов, улучшая перенос заряда в гетероструктуре [8]. Комбинирование преимуществ всех трёх компонентов в тройных композитах CdS/ZnS/CuS позволяет синергетически усилить фотокаталитическую активность материала [6, 7].

Методология исследования. В качестве сырья для синтеза композита использовались металлургические отходы АГМК (г. Алмалык, Узбекистан), содержащие значительные количества кадмия, цинка и меди, что было подтверждено методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF). Для проведения синтеза применяли азотную кислоту (HNO_3 , 40 %), сульфид натрия кристаллогидрат ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), этанол и дистиллированную воду. Все реактивы использовали без дополнительной очистки. Перед синтезом отходы промывали дистиллированной водой для удаления механических примесей, сушили при 100°C и измельчали до порошкообразного состояния (рис.1).



Рис.1. Схема получения композита CdS/ZnS/CuS

Синтез тройного композита CdS/ZnS/CuS проводили гидрометаллургическим методом в два этапа. На первом этапе 100 г подготовленного порошкообразного сырья растворяли в 40 % растворе HNO_3 в течение 2 часов при температуре $40\text{--}60^\circ\text{C}$ и постоянном перемешивании до полного разложения металлосодержащих фаз. Полученный раствор фильтровали для удаления нерастворимых остатков. На втором этапе к фильтрату порционно добавляли раствор $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ до полного осаждения металлов в виде сульфидов. Процесс проводили при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием, последовательно промывали дистиллированной водой и этанолом для удаления растворимых примесей, а затем сушили при 60°C в течение 12 часов. В результате был получен порошок светло-жёлто-коричневого цвета, представляющий собой целевой тройной композит CdS/ZnS/CuS.

Структурно-морфологические характеристики синтезированного композита исследовали с помощью комплекса физико-химических методов анализа. Элементный состав определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF). Фазовый состав и кристаллическую структуру изучали с помощью рентгенофазового анализа (XRD, дифрактометр PANalytical X'Pert PRO). Для идентификации химических связей и колебательных мод групп Cd–S, Zn–S и Cu–S применяли Раман-спектроскопию (спектрометр Renishaw inVia). Морфологию поверхности и размер частиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, микроскоп JEOL JSM-6610LV). Распределение элементов по поверхности образца и его локальный элементный состав подтверждали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS, ЭДС).

Фотокаталитическую активность синтезированного композита оценивали по скорости деградации метиленового синего (МС) под действием солнечного излучения. Опыты проводили в водном растворе красителя с начальной концентрацией 10 мг/л. Концентрация фотокатализатора в суспензии составляла 1 г/л. Смесь подвергали облучению естественным солнечным светом. Отбор проб производили с 10-минутными интервалами в течение 60 минут. Концентрацию МС в пробах определяли спектрофотометрически по уменьшению интенсивности полосы поглощения с максимумом при длине волны $\lambda = 664$ нм.

Анализ и результаты. По данным рентгенофлуоресцентного анализа, содержание целевых элементов в исходном сырье составило: Cd – 12,3 мас.%, Zn – 18,7 мас.%, Cu – 9,4 мас.%. Кроме того, были выявлены сопутствующие компоненты: Fe – 6,1 мас.%, Pb – 2,8 мас.%, S – 7,5 мас.%, O – 15,2 мас.% и Si – 5,6 мас.%, что указывает на сложный многокомпонентный состав металлургических отходов (рис.2). Содержание Cd, Zn и Cu оказалось достаточным для образования стабильной сульфидной системы без необходимости дополнительного введения солей металлов. Таким образом, металлургические отходы продемонстрировали высокую ценность как вторичный ресурс, что подтверждает актуальность идеи их переработки в функциональные наноматериалы.

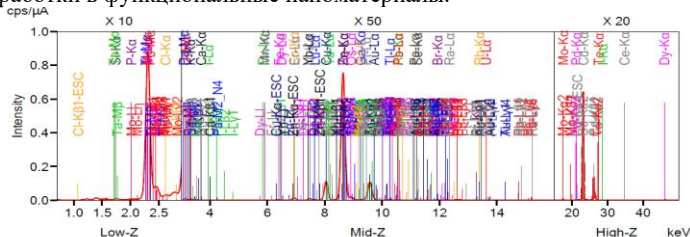


Рис.2. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа отхода

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (Raman) подтвердила образование многофазного сульфидного композита. В спектре наблюдались интенсивные пики при 299 и 601 см^{-1} , характерные для Cd–S связей, полосы при 245 и 365 см^{-1} , соответствующие Zn–S колебаниям, а также пики при 265 , 474 и 557 см^{-1} , относящиеся к Cu–S связям (рис.3). Наличие сразу нескольких наборов колебательных мод однозначно указывает на формирование гетероструктуры CdS/ZnS/CuS, а не отдельных бинарных соединений. Важно отметить, что подобные совмещённые спектры ранее сообщались в работах [5–8], где они рассматривались как фактор повышения эффективности фотокатализа за счёт пространственного разделения носителей заряда.

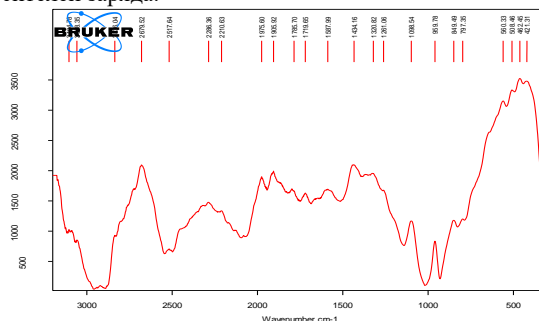


Рис.3. Раман-спектр композита CdS/ZnS/CuS

Рентгенофазовый анализ (XRD) дал дополнительные доказательства успешного синтеза композита. В дифрактограммах чётко прослеживались пики ZnS при $2\theta = 26,9^\circ$ и $30,5^\circ$, CuS при $27,6^\circ$, $36,4^\circ$ и $41,3^\circ$, а также CdS при $44,0^\circ$ (рис.4.).

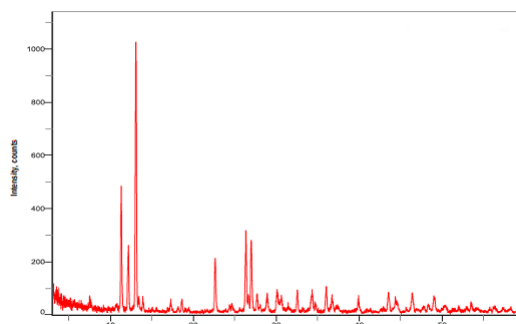
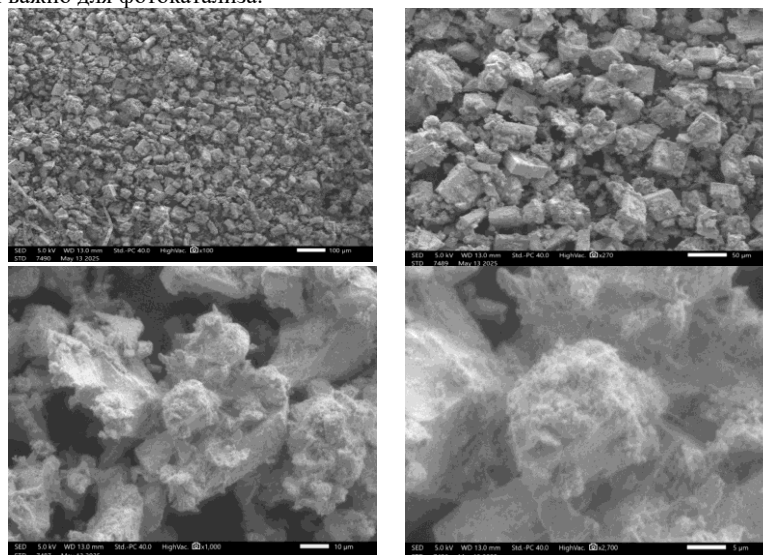


Рис.4. Рентгенограмма композита CdS/ZnS/CuS

Совокупность полученных рефлексов полностью соответствует литературным данным для соответствующих фаз и указывает на формирование многофазной гетероструктуры. Отсутствие дополнительных пиков примесных соединений (например, оксидов или карбонатов) свидетельствует о чистоте процесса и правильности подобранных условий синтеза. Подобная многокомпонентная структура особенно ценна, так как она обеспечивает направленный перенос электронов и дырок, что критически важно для фотокатализа.



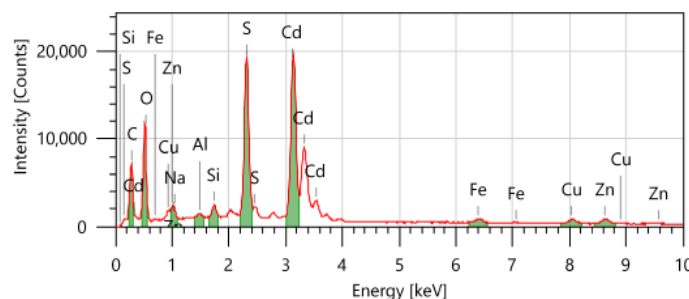


Рис.5. СЭМ-микрофотографии при различных (x100, x270, x1000, x2700) увеличениях и энерго-дисперсионный спектр композита CdS/ZnS/CuS

Сканирующая электронная микроскопия (SEM) показала, что синтезированный композит состоит из агрегатов наночастиц с размером 50–120 нм, объединённых в рыхлые агломераты. Поверхность частиц неоднородна, содержит участки различной плотности, что потенциально увеличивает площадь активных центров фотокатализа. Энергодисперсионный анализ (EDS) подтвердил равномерное распределение Cd, Zn, Cu и S по всему объёму композита. Отсутствие зон локальной концентрации отдельных элементов свидетельствует о гомогенности полученного материала и высокой воспроизводимости синтеза (рис.5).

Фотокаталитические испытания показали, что композит CdS/ZnS/CuS обладает высокой активностью при деградации модельного красителя – метиленового синего. Уже через 30 минут интенсивность абсорбционного максимума при 664 нм заметно снижалась, а через 60 минут степень разложения достигала ~92 %. Для сравнения, использование чистого CdS при аналогичных условиях обеспечивало не более 60 % деградации за тот же промежуток времени, что подтверждает синергетический эффект многофазной структуры. В литературе подобные результаты связывают с формированием эффективного гетероперехода, который способствует пространственному разделению электронов и дырок и снижает вероятность их рекомбинации [7–10]. В данном случае ZnS выступает защитным барьером, предотвращающим фотокоррозию CdS, а CuS выполняет роль акцептора электронов, что обеспечивает более стабильную работу композита в условиях облучения.

Выводы и рекомендации. Синтезирован тройной сульфидный композит CdS/ZnS/CuS из металлургических отходов ОКМК. Методы XRF, Raman, XRD, SEM и EDS подтвердили образование многофазной наноструктуры с равномерным распределением элементов и размером частиц 50–120 нм. Фотокаталитические испытания показали высокую активность: за 60 минут под действием солнечного излучения разложение метиленового синего (10 мг/л) достигало 92 %, что значительно выше эффективности отдельных бинарных сульфидов. Синергетический эффект обусловлен формированием гетероструктуры, где ZnS повышает фотостабильность CdS, а CuS способствует разделению носителей заряда.

Таким образом, переработка металлургических отходов может быть использована для получения эффективных фотокатализаторов очистки сточных вод. В дальнейшем целесообразно оптимизировать состав композита, исследовать его кинетику и устойчивость при многократных циклах, а также проверить эффективность на реальных сточных водах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative // *Bioresource Technology*. – 2001. – Vol. 77, № 3. – P. 247–255. DOI: 10.1016/S0960-8524(00)00080-8.
2. Forgacs E., Cserháti T., Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review // *Environment International*. – 2004. – Vol. 30, № 7. – P. 953–971. DOI: 10.1016/j.envint.2004.02.001.
3. Chong M. N., Jin B., Chow C. W. K., Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review // *Water Research*. – 2010. – Vol. 44, № 10. – P. 2997–3027. DOI: 10.1016/j.watres.2010.02.039.
4. Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A. Titanium dioxide photocatalysis // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2000. – Vol. 1, № 1. – P. 1–21. DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
5. Ahmad I., Ben Ahmed S., Shabir M., Imran M., Hassan A. M., Alatawi N. S. Review on CdS-derived photocatalysts for solar photocatalytic applications – Advances and challenges // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2024. – Vol. 130. – P. 105–124. DOI: 10.1016/j.jiec.2023.10.001.
6. Hong E., Kim D., Kim J. H. Heterostructured metal sulfide (ZnS–CuS–CdS) photocatalyst for high electron utilization in hydrogen production from solar water splitting // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014. – Vol. 20, № 5. – P. 3869–3874. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.12.092.
7. Mahanthappa M., Kottam N., Yellappa S. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye using CuS–CdS nanocomposite under visible light irradiation // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 476. – P. 828–838. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.12.178.
8. Yu J., Zhang J., Liu S. Ion-Exchange Synthesis and Enhanced Visible-Light Photoactivity of CuS/ZnS Nanocomposite Hollow Spheres // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114, № 32. – P. 13642–13649. DOI: 10.1021/jp101816c.