

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

***МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ***

**выпуск 7**

**ТВЕРЬ 2015**

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

**Рецензенты:**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики  
Тверского государственного технического университета

*А.Н. Болотов*

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного  
состояния Тверского государственного университета

*Н.Н. Большакова*

**Рецензирование осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».**

**Официальный сайт издания в сети Интернет:**

**[www.physchemaspects.ru](http://www.physchemaspects.ru)**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – 588 с.

ISBN 978-5-7609-1071-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1071-4

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2015

© Тверской государственной  
университет, 2015

УДК 546.07.714.742.31

## **СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ZnO**

Л.Ю. Булдакова, О.И. Гырдасова, В.Н. Красильников, И.В. Бакланова, М.Ю. Янченко  
ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»  
620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91  
Gyrdasova@ihim.uran.ru

**Аннотация:** Наноструктурированный ZnO был получен с использованием в качестве прекурсоров комплексных соединений цинка с органическим лигандом. Показано, что ZnO, синтезированный из глицеролата цинка  $Zn(OCH_2OCHCH_2O)$ , показывает лучшие вольтамперометрические и фотокаталитические характеристики.

*Ключевые слова:* оксид цинка, наноструктуры, синтез, прекурсоры, морфология, микроструктура, дефектная структура, динамика электронных возбуждений, фотокатализаторы.

### **Введение**

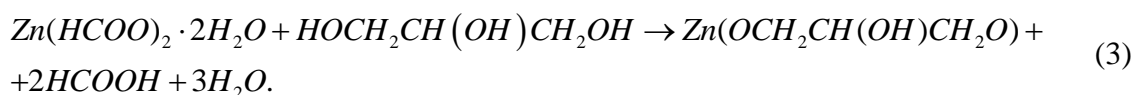
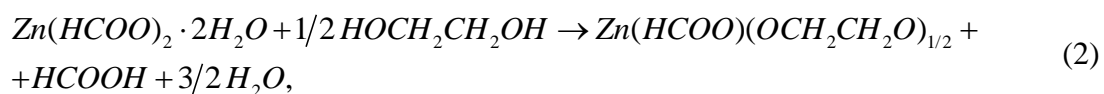
Оксид цинка ZnO является одним из наиболее исследуемых полупроводниковых материалов, который обладает значительной шириной запрещенной зоны (3,37 эВ) и большой энергией связи экситона (60 мэВ) [1]. Перспектива промышленного применения ZnO и TiO<sub>2</sub> в качестве фотокатализатора окисления в процессах очистки сточных вод от токсичных и окрашенных органических соединений, также грибов и микроорганизмов традиционно привлекает внимание к ним специалистов в области физики, химии, медицины и экологии окружающей среды [2-4]. Особое внимание уделяется высокодисперсным формам ZnO с различной морфологией частиц, а также тонким пленкам [5]. Значительная скорость рекомбинации электрон-дырочных пар, фотоактивность преимущественно при ультрафиолетовом возбуждении с низким квантовым выходом накладывают существенные ограничения на использование ZnO в качестве фотокатализаторов. Повышение фотоактивности этих материалов и смещение ее в видимый диапазон спектра возможно путем допирования, изменения размеров и морфологии агрегатов, а также повышения степени собственной дефектности оксида цинка [6-9]. Определяющим фактором, регулирующим микроструктурные характеристики полупроводников (наличие структурных дефектов, особенности морфологии, степень дисперсности агрегатов) являются условия получения соединений. Решение этой задачи авторы видят в использовании прекурсорного метода синтеза фотоактивного материала. Базовой основой прекурсорной нанохимии является способность кристаллов металлоорганических комплексов к псевдоморфному превращению в агрегаты оксида при нагревании. Разработка новых способов синтеза, позволяющих получать

образцы заданной дисперсности, состава и дефектности, а, следовательно, комплекса функционально значимых характеристик, на сегодняшний день остается актуальной. Так, синтезированные с применением прекурсорной технологии образцы  $ZnO$ , имеют развитую поверхность и значительный уровень собственных дефектов, что обуславливают их высокую фотокаталитическую активность в реакциях окисления растворенных в воде органических соединений [10, 11].

В настоящей работе исследовано влияние состава прекурсора на электрохимические, спектральные и фотокаталитические свойства оксида цинка. В качестве прекурсоров были использованы элементарорганические комплексы цинка: формиат –  $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  (I), формиатогликолят –  $Zn(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$  (II) и глицеролат –  $Zn(OCH_2OCH_2O)$  (III).

### Экспериментальная часть

Исходным соединением для синтеза всех прекурсоров служил формиат цинка  $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ , полученный действием муравьиной кислоты на  $ZnO$  (ч.д.а.) – реакция (1). В основе методик синтеза других органических комплексов цинка использованы реакции (2), (3):



Реакции (2)-(3) проводили при нагревании в обычных условиях с использованием этиленгликоля (2) или глицерина (3) в качестве реагента и растворителя. Отжиг прекурсоров с целью их превращения в  $ZnO$  проводили в воздушной или инертной среде при температурах 400–500°C поэтапно с шагом в 50°C, пробы отбирали после каждого этапа отжига в течение двух часов. Фазовый анализ прекурсоров и продуктов их термолитического разложения осуществляли с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ С – 112 в проходящем свете (показатели преломления определяли иммерсионным методом) и рентгеновского порошкового автодифрактометра STADI-P (STOE, Германия) в  $CuK_{\alpha 1}$ -излучении с использованием библиотеки рентгеноструктурных данных PDF-2 (Release 2009). Термогравиметрический анализ проводили на термоанализаторе SETSYS EVOLUTION (SETARAM, Франция) при скорости нагревания 10°/мин на воздухе. Форму и размер частиц определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM JEOL 6390LA. Вольтамперометрические исследования проводили на

полярографе ПУ-1 при скорости изменения потенциалов 0,030 В/с. В качестве индикаторного использовали стеклоуглеродный цилиндрический электрод с рабочей поверхностью 0,44 см<sup>2</sup>, вспомогательным и электродом сравнения служили насыщенные хлоридсеребряные электроды марки ЭВЛ – 1МЗ. Анодные вольтамперограммы регистрировали в области потенциалов 0,0–1,0 В, катодные – от 1,0 до –0,5 В.

### Обсуждение результатов:

Для удобства восприятия образцам  $ZnO$ , полученным из вышеуказанных прекурсоров, мы присвоили номера, соответствующие нумерации соответствующего прекурсора ( $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O(I) \rightarrow ZnO(I)$ ). Термолиз всех комплексов в воздушной газовой среде при температуре  $T = 450–500^\circ C$  протекает с передачей продукту  $ZnO$  морфологии кристаллов предшественника, что подтверждается данными СЭМ (см. рис. 1). Все полученные в результате отжига прекурсоров образцы  $ZnO$ , однофазны и имеют кристаллическую структуру вюртцита (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Структурные характеристики  $ZnO$ .

№	Прекурсор	Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$V, \left(\text{Å}\right)^3$	Размер, нм
1	$Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$	P 6 <sub>3</sub> m c	3.2509	47.60	65.68
2	$Zn(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$	P 6 <sub>3</sub> m c	3.2514	47.60	65.70
3	$Zn(OCH_2OCH_2O)$	P 6 <sub>3</sub> m c	3.2505	47.60	60.11

Параметры решетки образцов  $ZnO$  зависят от состава использованного при их получении прекурсора. Наибольшими значениями параметров  $a$  и  $c$  характеризуются образцы, полученные термолизом формиатогликолята цинка (см. Таблица 1) что, вероятно, связано с различной степенью дефектности конечного продукта  $ZnO$ .

Наблюдение экситонов в полупроводниках типа оксида цинка является эффективным инструментом экспериментального изучения структуры их зонных состояний и служит для оценки дефектной структуры. Спектры поглощения синтезированных образцов  $ZnO$  (III) и (II), обнаруживают (см. рис. 2) присутствие линии вблизи  $\lambda = 370$  нм, относящейся к экситонной эмиссии на краю зоны фундаментального поглощения [12]. Энергии максимумов пиков имеют следующие значения: образец (III) – 3,35 эВ (сдвиг 50 мэВ), образец (II) – 3,32 эВ (сдвиг 20 мэВ) (литературные данные для кристаллического  $ZnO$  – 3,30 эВ). Сдвиг пика в сторону больших энергий обычно связывают с уменьшением среднего размера кристаллитов до нескольких нанометров. Действительно, средний

размер кристаллитов образца (I), полученного термолизом глицеролата цинка составляет  $\sim 6$  нм. Отсутствие пика при 370 нм на образце (I), полученном термолизом формиата цинка  $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  связано с большим количеством собственных дефектов  $ZnO$  (I) (вакансий и междоузельных ионов), которые играют роль ловушек, возникающих при фотовозбуждении электронов и дырок [13], оказывая влияние на их концентрацию и подвижность.

Электрохимическое поведение образцов  $ZnO$  было исследовано методом вольтамперометрии с УПЭЭ. Изучение механизма хемосорбции кислорода на поверхности исследуемых соединений дает возможность получить информацию о дефектности структуры, типе проводимости, а также прогнозировать каталитические свойства изучаемых объектов [14]. При катодной поляризации УПЭЭ, содержащего оксиды цинка волну восстановления цинка не наблюдали, поскольку потенциал восстановления цинка (II) в среде сульфата натрия составляет  $(-1,2) - (-1,3)$  В и сливается с волной выделения водорода. На анодной ветви вольтамперной кривой наблюдали волну окисления  $ZnO(0) \rightarrow ZnO(II)$  при потенциале около  $-1,0$  В. При изучении хемосорбции УПЭЭ, содержащий исследуемые соединения, поляризовали анодно до потенциала выделения кислорода из фонового электролита  $+1,8$  В, затем катодно до  $-1,2$  В. На катодной ветви поляризационной кривой  $ZnO$ , зарегистрированной вслед за анодной, наблюдается слабо выраженный сигнал при  $+0,3$  В, отвечающий восстановлению хемосорбированного в процессе анодной поляризации кислорода. Значение токов этого сигнала невелико и составляет около  $2-4$  мкА. Невысокие значения токов восстановления хемосорбированного кислорода указывают на проводимость  $n$ -типа или свидетельствуют о затруднениях процесса хемосорбции. На анодной ветви поляризационной кривой зафиксирован хорошо выраженный пик при потенциале  $+1,1$  В. Величина тока данного пика коррелирует со значениями констант скорости окисления гидрохинона (рис. 3 а и б). Данный пик связан с выделением кислорода на поверхностных дефектах оксида цинка. Сдвиг потенциала выделения кислорода из раствора связан с избыточной энергией дефектов.

Эффективность полученных по разработанным методикам фотокатализаторов была оценена на примере реакции окисления водных растворов гидрохинона (ГХ) при облучении в ультрафиолетовом и видимом диапазонах спектра (см. рис. 3 б). Наибольшей константой скорости реакции окисления гидрохинона (ГХ) в обоих световых диапазонах характеризуется образец (III), что согласуется с результатами оптической спектроскопии.



Рис. 1. СЭМ изображение образцов  $ZnO$  полученных термолизом прекурсоров на воздухе: верхний рисунок –  $ZnO$  (I), средний рисунок –  $ZnO$  (II), нижний рисунок –  $ZnO$  (III).

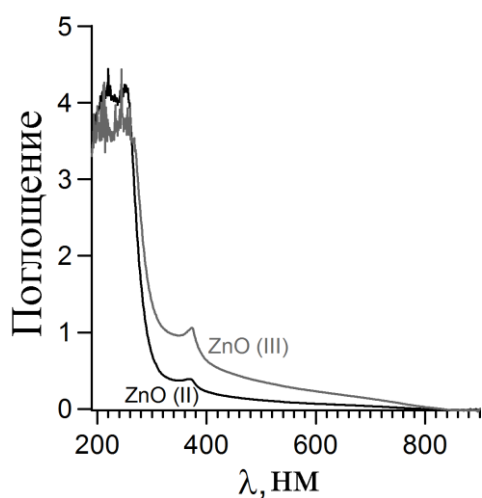


Рис. 2 Спектры оптического поглощения образцов  $ZnO$ , полученных термолизом различных прекурсоров.

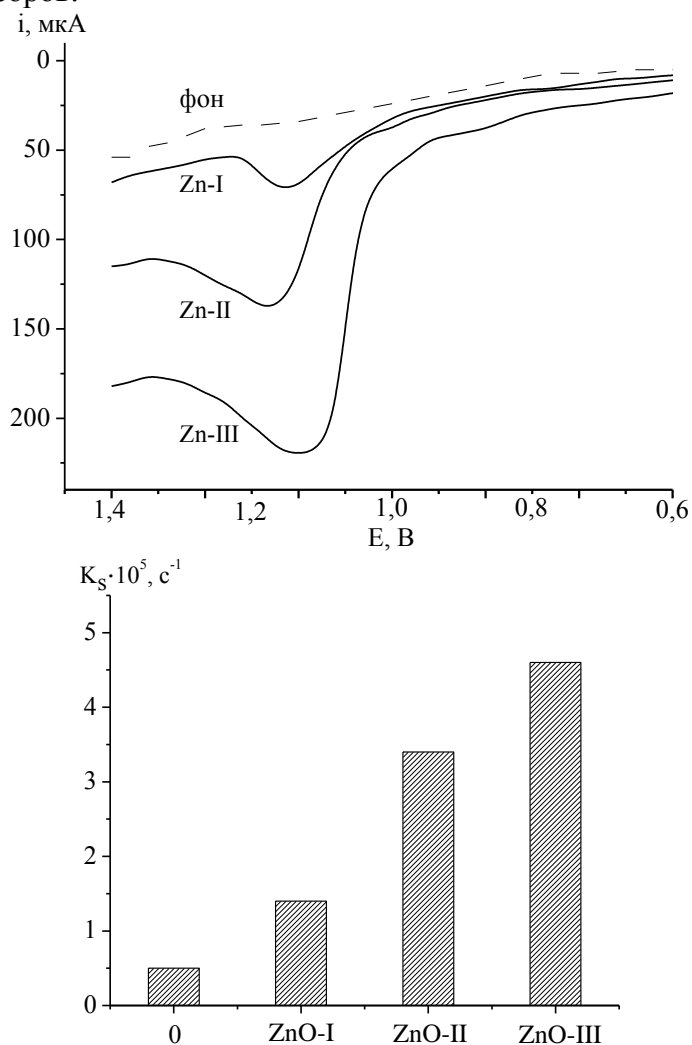


Рис. 3. Вольтамперометрическое поведение  $ZnO$  (верхний рисунок), зависимость констант скорости реакции окисления ГХ  $k_s \times 10^5, s^{-1}$  при облучении синим светом (нижний рисунок), (0) – без катализатора, I – III – с  $ZnO$ .



## **Заключение**

Таким образом, способ синтеза  $ZnO$  оказывает существенное влияние на структурные, электрохимические и фотокаталитические характеристики образцов. Максимальными значениями тока окисления ячейки с  $ZnO$ , фотоактивностью в ультрафиолетовом и видимом диапазонах спектра, наиболее выраженным по интенсивности пиком экситонной эмиссии с наибольшим значением энергетического сдвига в сторону высоких энергий характеризуется образец (III), полученный термолизом на воздухе при  $T = 450-500^\circ\text{C}$  глицеролата цинка  $Zn(OCH_2OCH_2O)$ .

*Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 15-03-02908) и проектов УрО РАН (№ 15-6-3-20).*

## **Библиографический список:**

1. **Greene, L.E.** Solution-grown zinc oxide nanowires / L.E. Greene, B.D. Yuhas, M. Law, D. Zitoun and P. Yang // *Inorganic Chemistry*. – 2006 – V. 45. – I. 19. – P. 7535-7539.
2. **Heo, Y.W.**  $ZnO$  nanowire growth and devices / Y.W. Heo, D.P. Norton, L.C. Tien, Y. Kwon, B.S. Kangb, F. Ren, S.J. Pearton // *Materials Science and Engineering: R<sup>A</sup> Reports*. – 2004. – V. 47. – I. 1-2. – P. 1-47.
3. **Phonthammachai, N.** Structural and rheological aspect of mesoporous nanocrystalline  $TiO_2$  synthesized via sol-gel process / N. Phonthammachai; T. Chairassameewong, E. Gulari, A.M. Jamieson, S. Wongkasemjit // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2003. – V. 66. – I. 2-3. – P. 261-271.
4. **Thilagavathi, T.** Nano  $ZnO$  structures synthesized in presence of anionic and cationic surfactant under hydrothermal process / T. Thilagavathi, D. Geetha // *Applied Nanoscience*. – 2014 – V. 4. – I. 2. – P. 127-132.
5. **Naveen, C.S.** Effect of fuel to oxidant molar ratio on structural and DC electrical conductivity of  $ZnO$  nanoparticles prepared by simple solution combustion method / C.S. Naveen, M.L. Dinesha, H.S. Jayanna // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2013. – V. 29. – I. 10. – P. 898-902.
6. **Sanatgar-Delshade, E.** Hydrothermal low-temperature preparation and characterization of  $ZnO$  nanoparticles supported on natural zeolite as a highly efficient photocatalyst / E. Sanatgar-Delshade, A. Habibi-Yangjeh, M. Khodadadi-Moghaddam // *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. – 2011. – V. 142. – I. 2. – P. 119-129.
7. **Xianbin, Liu.** Visible-light photoresponse in a hollow microtube–nanowire structure made of carbon-doped  $ZnO$  / Xianbin Liu, Hejun Du, Xiao Wei Sun, Bo Liu, Dewei Zhao and Handong Sun // *CrystEngComm*. – 2012. – V. 14. – I. 8. – P. 2886-2890.
8. **Rivera-Utrilla, J.** Role of activated carbon in the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by the UV /  $TiO_2/ZnO$  / activated carbon system / J. Rivera-Utrilla, M. Sanchez-Polo, M.M. Abdel daiem, R. Ocampo-Pérez // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – V. 126. – P. 100-107.

9. **Yubao, Wang.** Synthesis and characterization of activated carbon-coated  $ZnO$  / Yubao Wang, Juzheng Zhang, Xin Liu, Shanmin Gao, Baibiao Huang, Ying Dai, Yanbin Xu // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – V. 135. – I. 2-3. – P. 579-586.
10. **Мелкозерова, М.А.** Природа дефектов в нанокристаллическом оксиде цинка с трубчатой морфологией частиц / М.А. Мелкозерова, В.Н. Красильников, О.И. Гырдасова, Е.В. Заболоцкая, Е.В. Шалаева, Р.Ф. Самигуллина // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2012. – Т. 48. – № 3. – С. 139-142.
11. **Гырдасова, О.И.** Синтез и собственная дефектность фотокатализаторов  $Zn_{1-x}V_xO$  ( $0 \leq x \leq 0,03$ ) / О.И. Гырдасова, М.А. Мелкозерова, В.Н. Красильников, М.В. Кузнецов, Е.В. Заболоцкая, Л.Ю. Булдакова // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2013. – Т. 77. – № 3. – С. 339-342.
12. **Sokolov V.I.** Optical evidence of strong coupling between valence-band holes and  $d$ -localized spins in  $Zn_{1-x}Mn_xO$  / V.I. Sokolov, A.V. Druzhinin, N.B. Gruzdev, A. Dejneka, O. Churpita, Z. Hubicka, L. Jastrabik and V. Trepakov // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81. – I. 15. – P. 153104-1-153104-4.
13. **Kumar, S.G.** Review on modified  $TiO_2$  photocatalysis under UV / visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics / S.G. Kumar, L.G. Devi // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – V. 115. – I. 46. – P. 13211-13241.
14. **Курбатов, Д.И.** Вольтамперометрическое изучение анодного окисления карбида, нитрида и карбонитрида титана в растворах минеральных кислот / Д.И. Курбатов, Л.Ю. Булдакова, В.А. Жиляев, Е.В. Поляков, А.Ю. Сизов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2005. – Т. 71. – № 12. – С. 7-9.