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 9

ТВЕРЬ 2017

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

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей 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

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, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

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 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 546.07.714.742.31

ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ КВАЗИОДНОМЕРНОГО ZnO, АКТИВИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ И МЕДЬЮ

О.И. Гырдасова¹, И.В. Бакланова¹, Е.В. Шалаева¹, М.А. Мелкозерова¹,
Л.Ю. Булдакова¹, Н.С. Сычева^{1,2}

¹ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
620990, Россия, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91
Gyrdasova@ihim.uran.ru

²ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина».
620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19
aqua.rious302@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.160

Аннотация: С использованием формиатогликолятных комплексов $Zn_{1-x}M_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ ($M = Co, Cu; 0 \leq x \leq 0,3$) получены твердые растворы $Zn_{1-x}M_xO$ ($0 \leq x \leq 0,1$) с трубчатой морфологией агрегатов и композиты $Zn_{1-x}M_xO_{1-y}C_y:nMO$ ($0,1 \leq x \leq 0,3$). Материалы апробированы в реакции окисления 1,4-дигидроксibenзола при воздействии видимого излучения. Установлено, что медь в $Zn_{1-x}M_xO$ ($0 \leq x \leq 0,1$) эффективнее кобальта, присутствие ее в композитах приводит к снижению фотокаталитической активности материала.

Ключевые слова: Оксид цинка, наногетероструктуры, синтез, прекурсоры, морфология, микроструктура, дефектная структура, динамика электронных возбуждений, фотокатализаторы.

1. Введение

Широкозонные полупроводниковые оксидные материалы, к которым относится оксид цинка (ширина запрещенной зоны ZnO – 3,2 эВ), проявляют уникальный комплекс полезных физических свойств, благодаря которым они находят широкое применение в различных областях современной техники [1]. Перспектива практического приложения таких оксидов в качестве фотокатализаторов окисления токсичных органических соединений до углекислого газа и воды традиционно привлекает внимание к ним специалистов в области физики, химии, медицины и экологии окружающей среды [2]. Главным недостатком бездефектного ZnO , помимо короткого времени жизни свободных носителей заряда (h^+ / e^-), является его фотоактивность в ультрафиолетовом спектральном диапазоне [3]. В последние годы активно проводятся работы по созданию на основе ZnO фотокатализаторов для низкотемпературного окисления растворенных в воде токсичных и окрашенных органических веществ, причем расширение диапазона их спектральной чувствительности в длинноволновую область рассматривается как отдельная и наиболее важная исследовательская задача [4]. Этот эффект достигается при легировании вюртцита переходными элементами. Введение допантов, образующих

дополнительные энергетические уровни в запрещенной зоне полупроводника, вызывает изменение ее ширины и влияет на концентрацию и подвижность электронов и дырок, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях при катализе [5]. Помимо этого, на фотоактивность ZnO существенно влияние оказывает изменение его рабочей поверхности, а также модифицирование ее слоями полупроводникового оксида с меньшим значением ширины запрещенной зоны [6, 7]. Задача получения фотокатализаторов с повышенными функциональными характеристиками, активных в видимом диапазоне спектра, может быть решена на базе прекурсорного метода, позволяющего синтезировать нанодисперсный допированный переходными элементами оксид цинка с требуемой морфологией агрегатов [4, 8].

Цель настоящей работы заключалась в прекурсорном получении нанодисперсных твердых растворов $Zn_{1-x}M_xO$ с трубчатой морфологией агрегатов и гибридных материалов $Zn_{1-x}M_xO_{1-y}C_y:nMO$ ($M = Co, Cu$) Было проведено исследование их оптических и фотокаталитических свойств.

2. Экспериментальная часть

В качестве прекурсора по оригинальной методике [4] синтезирован формиатогликолят общего состава $Zn_{1-x}M_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$, который получали нагреванием смеси формиата $Zn_{1-x}M_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ с этиленгликолем согласно реакции:

Смешанный формиат $Zn_{1-x}M_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ получали при действии муравьиной кислоты на стехиометрические смеси ZnO (х. ч.), $Co(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.) и $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (х.ч.). Кристаллы $Zn_{1-x}M_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ выделяются из раствора этиленгликоля в виде тонких волокон, имеющих тенденцию к продольному сращиванию при увеличении концентрации допанта. Все полученные комплексы были отделены от маточного раствора вакуумной фильтрацией, промыты ацетоном и высушены до постоянного веса. Для получения твердых растворов и композитов прекурсоры подвергались термолизу при $450-500^\circ C$ в течение 3 часов в контролируемой газовой атмосфере. Фазовый анализ продуктов термолиза осуществляли с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра STADI-P (STOE) в $CuK_{\alpha 1}$ -излучении с использованием библиотеки рентгеноструктурных данных [9]. Морфология и микроструктура образцов изучены методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе JEOL-JSM LA 6390 и

просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-200CX, Philips-CM30. Химический состав установлен двумя независимыми методами: 1) энерго-дисперсионным анализом с помощью SEM-приставки JED 2300 Energy Analyzer; 2) методом атомной адсорбционной спектроскопии в пламени ацетилен-воздух на приборе Perkin-Elmer и атомной эмиссии на спектроанализаторе с индуктивной плазмой JY-48. Спектры оптического поглощения в диапазоне длин волн 190–830 нм исследованы на оптическом спектрофотометре Shimadzu UV-3600 с использованием $BaSO_4$ в качестве стандарта. Дефектное строение материала исследовано методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на ЭПР спектрометре CMS8400. Фотокаталитическая активность твердых растворов и композитов оценена по их влиянию на скорость окисления гидрохинона (ч.д.а.) в водной среде при воздействии УФ и видимого излучения. Изменение концентрации гидрохинона в растворе регистрируется вольтамперометрически на полярографе ПУ-1 при скорости изменения потенциалов 0,030 В/с.

3. Обсуждение результатов

Область гомогенности комплексов $Zn_{1-x}M_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ находится в пределах $0 \leq x \leq 0,3$. Область существования твердых растворов $Zn_{1-x}M_xO_{1-y}C_y$, полученных термолизом прекурсора сужается до $x \leq 0,1$. Отжиг $Zn_{1-x}M_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) в инертной атмосфере приводит к образованию 1D наноккомпозитов $Zn_{1-x}Co_xO_{1-y}C_y:nC$, изоструктурных ZnO со структурой вюртцита. Согласно результатам РФА продукты термолиза на воздухе кобальтсодержащих прекурсорных комплексов $Zn_{1-x}Co_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$, где $x > 0,2$, наряду с основной фазой $Zn_{1-x}Co_xO$ со структурой вюрцита включает примесь фазы вероятного состава $Co_{3-y}Zn_yO_4$ со структурой кубической шпинели (см. рис. 1: * – примесная фаза на основе Co_3O_4 , ■ – фаза на основе CuO). При отжиге прекурсоров этих же составов в атмосфере гелия примесью служат низшие оксиды и/или Co (металлический). Продукты термолиза цинк-медных комплексов с повышенным содержанием меди ($x \geq 0,2$), наряду с основной фазой $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($x \leq 0,1$) со структурой вюртцита, содержат примесную фазу со структурой CuO . На основании полученных данных можно сделать заключение об образовании на базе прекурсорной технологии не только твердых растворов вида $Zn_{1-x}M_xO$, но также гибридных материалов $Zn_{1-x}M_xO:MO$. По данным СЭМ продукты термолиза кобальтовых формиатогликолятных комплексов $Zn_{1-x}Co_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ сохраняют

морфологию предшественников вплоть до образования композитов $Zn_{1-x}Co_xO:Co_3O_4$ (см. рис. 2 а). При использовании меди в качестве допирующей примеси квазиодномерная структура прекурсоров сохраняется в твердых растворах $Zn_{1-x}Cu_xO$ до значения $x=0,1$. При формировании композита $Zn_{1-x}Cu_xO:Cu_xO$ наблюдается смена морфологии агрегатов с квазиодномерной на сферическую (см. рис. 2 в).

Рис. 1. Рентгенограммы продуктов термоллиза при 500°C: а) $Zn_{0,8}Co_{0,2}(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$, ■ – Co_3O_4 ; б) $Zn_{0,8}Cu_{0,2}(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$, * – CuO .

При съемке композитов в отраженных электронах (режим BES) наблюдается гомогенное распределение рентгеновского контраста, присутствия второй фазы не зафиксировано. Количественный поэлементный EDX анализ, выполненный с отдельного волокна (сферы), соответствует условно приписанному соединению составу. Такая картина характерна для структур ядро@оболочка при равномерном распределении примесной фазы Co_3O_4 (CuO) в виде тонкого слоя на поверхности ядра $Zn_{1-x}M_xO$ ($x \leq 0,2$). ПЭМ картины, полученные с агломератов $Zn_{0,8}Cu_{0,2}O$, демонстрируют ультрадисперсную поликристаллическую структуру с размерами кристаллитов от 20 до 50 нм (см. рис. 2 г). На дифракционной картине (вставка на рис. 2 г) наблюдается система дебайевских колец, которая может быть отнесена к трем типам: вюрцит на основе ZnO (основная фаза) и оксиды меди, кубическая фаза Cu_2O ($Pn3n$) и

моноклинная фаза CuO ($C2/c$), индицируются по наиболее интенсивным линиям. Согласно результатам ТЭМ фазы оксида меди не образуют самостоятельной фракции, а формируют эпитаксиальные пленки на матрице ZnO .

Рис. 2. СЭМ изображения: а) $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}$, б) $\text{Zn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}$; в) $\text{Zn}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}$, г) ТЭМ изображение и электронно-дифракционная картина с агломерата $\text{Zn}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}$.

Спектры поглощения для всех твердых растворов $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$, представленные на рис. 3 а, демонстрируют наличие характерных пиков поглощения Co^{2+} в видимой области, при длине волны 650, 610 и 560 нм. Они соответствуют переходам между мультиплетными термами иона Co^{2+} в тетраэдрическом кристаллическом поле ближайшего окружения. Пик, наблюдаемый при 650 нм, относится к возбуждению из основного состояния $^4\text{A}_2$ в возбужденное ^2E , а два других – к переходам $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ и $^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{A}_1$. С повышением содержания кобальта все образцы проявляют тенденцию к смещению спектров в длинноволновую область. Составы с $x = 0,3$ и $0,5$ неоднородны, что характерно для структуры композитных материалов. Расчетные спектры поглощения Cu -допированного оксида цинка

показывают, что этот тип допирования, подобно легированию кобальтом, должен приводить к сдвигу края полосы поглощения в видимую область. При допировании медью происходит незначительный сдвиг края фундаментального поглощения в сторону меньшей энергии, в пределах 0,1–0,2 эВ. Очевидно, что его наличие можно связать с появлением $3d$ Cu -подобных состояний [10]. Однако полученные экспериментальные данные противоречивы. Для твердых растворов $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0,1$) и композита общего состава $Zn_{0,8}Cu_{0,2}O$ край полосы поглощения не претерпевает заметного смещения в длинноволновую область относительно чистого ZnO (см. рис. 3 б).

Рис. 3. Спектры оптического поглощения а) $Zn_{1-x}Co_xO_{1-y}C_y$: 1 – $x=0,01$; 2 – $x=0,05$; 3 – $x=0,1$; 4 – $x=0,3$; 5 – $x=0,5$; б) $Zn_{1-x}Cu_xO$: 1 – $x=0$; 2 – $x=0,005$; 3 – $x=0,01$; 4 – $x=0,025$; 5 – $x=0,05$; 6 – 0,2.

Катионы Cu^{2+} в CuO характеризуются широкой полосой поглощения в видимой области с максимумом при 600 нм обусловленной $d-d$ переходом ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$. В ультрафиолетовом диапазоне имеется полоса поглощения с максимумом вблизи 270 нм, связанная с переносом заряда кислород-медь. В спектрах твердых растворов $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0,1$) и композитов $Zn_{0,8}Cu_{0,2}O$ наблюдается также полоса при 600 нм, которая относится к $d-d$ переходам Cu^{2+} . Полоса в диапазоне 440–470 нм соответствует переходу $Cu^{2+} - Cu^+$. С увеличением содержания меди в твердом растворе интенсивность этой полосы возрастает, что указывает на повышение концентрации Cu^+ в образцах. Смещение края полосы поглощения в низкочастотную область для всех образцов, в том числе и недопированного ZnO , полученного из $Zn(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$, мы связываем с высокой степенью собственной дефектности, обусловленной

особенностями формирования структуры вюртцита при термолизе формиатогликолятов.

Присутствие в структуре собственных дефектов, равно как и примесных центров, приводит к формированию в запрещенной зоне локальных уровней и, как следствие, появлению оптической плотности при энергиях меньше края фундаментального поглощения. Согласно полученным нами ЭПР данным, во всех исследованных образцах присутствует сигнал с g -фактором 2,002, относящийся к ионизированным кислородным вакансиям V_o^+ , количество которых напрямую зависит от типа допанта и его концентрации в матрице ZnO [11, 12].

Рис. 4. Влияние состава катализатора на степень превращения гидрохинона (ГХ) при облучении синим светом: а) $Zn_{1-x}Co_xO$: 1 – ZnO ; 2 – $x=0,05$; 3 – $x=0,1$; 4 – $x=0,3$; б) – $Zn_{1-x}Cu_xO$: 0 – без катализатора, 1 – $x=0$; 2 – $x=0,05$; 3 – $x=0,1$; 4 – $x=0,2$.

Анализ фотокаталитической активности всех полученных образцов $Zn_{1-x}M_xO$ осуществляли в реакции окисления бензол-1,4-диола (гидрохинона (ГХ)) при облучении его водных растворов в двух световых диапазонах. Следует особо отметить, что образование дефектов V_o^+ и связанное с этим возникновение фотокаталитической активности материала при его облучении светом видимого диапазона спектра зафиксировано нами для недопированного ZnO , синтезированного согласно реакции (1) [13]. Нами установлено, что повышение фотоактивности в ряду $ZnO-Zn_{0,95}Co_{0,05}O-Zn_{0,95}Cu_{0,05}O$ коррелирует с уменьшением в этом ряду оптической щели и возрастанием концентрации собственных дефектов V_o^+ (см. рис. 4). Для твердых растворов $Zn_{1-x}Co_xO$ установлен рост фотоактивности при повышении концентрации кобальта в

их составе. Для медьсодержащих образцов подобная зависимость сохраняется до состава $Zn_{0,95}Cu_{0,05}O$. По мере образования Cu^{+} наблюдается падение активности катализатора, что обусловлено способностью одновалентной меди выступать в роли ловушек электронов. Вместе с тем следует отметить, что введение малых ее количеств в структуру ZnO приводит к резкому скачку фотоактивности твердого раствора $Zn_{1-x}Cu_xO$ на видимом свете по сравнению с $Zn_{1-x}Co_xO$.

4. Заключение

Таким образом, термолизом при 400–500 °C прекурсора $Zn_{1-x}M_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ в зависимости от концентрации допанта возможно получение твердого раствора $Zn_{1-x}M_xO$ или композита $Zn_{1-x}M_xO_{1-y}C_y : nMO_x$. Гибридный материал $Zn_{1-x}M_xO_{1-y}C_y : nMO_x$ имеет структуру типа ядро@оболочка с формированием на матрице $Zn_{1-x}M_xO$ эпитаксиальной пленки MO . Введение кобальта/меди в структуру ZnO вызывает смещение края полосы поглощения из УФ области в видимую, что оказывает соответствующее изменение спектральных и фотокаталитических характеристик. Установлено, что медь в составе фотоактивных материалов $Zn_{1-x}Cu_xO_{1-y}C_y$ находится в двух степенях окисления, увеличение концентрации Cu^{+} приводит к понижению его фотоактивности.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИХТТ УрО РАН.

Библиографический список:

1. **Pan, F.** Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films / F. Pan, C. Song, X.J. Liu et al. // Materials Science and Engineering: R. – 2008. – V. 62. – I. 1. – P. 1-35.
2. **Silvia, V.** Enhancement of TiO_2 NPs activity by Fe_3O_4 nano-seeds for removal of organic pollutants in water / V. Caratto, F. Locardi, S. Alberti et al. // Materials. – 2016. – V. 9. – I. 9. – no article 771 (9 pp.).
3. **de la Cruz, D.** TiO_2 doped with Sm^{3+} by sol-gel: Synthesis, characterization and photocatalytic activity of diuron under solar light / D. de la Cruz, J.C. Arévalo, G. Torres et al. // Catalysis Today – 2011. – V. 166. – I. 1. – P. 152-158.
4. Пат. 2451579 Российская Федерация, МПК⁷ B22F9/24, C22B19/34, B22B3/00. Способ получения нанотрубок оксида цинка (варианты) / Гырдасова О.И., Шалаева Е.В., Красильников В.Н.; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2010131527/02; заявл. 27.07.10; опубл. 27.05.12, Бюл. № 15. – 9 с.
5. **Wang, Y.** Synthesis and characterization of activated carbon-coated $SiO_2/TiO_{2-x}C_x$ nanoporous composites with high adsorption capability and visible light photocatalytic

- activity / Y. Wang, J. Zhang, X. Liu et al. // Materials Chemistry and Physics – 2012. – V. 135. – I. 2-3. – P. 579-586.
6. **Saini, D.** *ZnO–CdS* powder nanocomposite: synthesis, structural and optical characterization / D. Saini, R.K. Duchaniya // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2013. – V. 5. – № 3. – P. 03015-1-03015-4.
7. **Fan, J.** Solution-growth and optoelectronic properties of *ZnO:Cl@ZnS* core-shell nanowires with tunable shell thickness / J. Fan, C. Fábrega, R. Zamani, A. Shavel et al // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V. 555. – P. 213-218.
8. **Gyrdasova, O.I.** Optical and photocatalytic properties of quasi-one-dimensional *ZnO* activated by carbon / O.I. Gyrdasova, V.N. Krasilnikov, E.V. Shalaeva et al. // Mendeleev Communications. – 2014. – V. 24. – I. 3. – P. 143-144.
9. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (2009).
10. **Жуков, В.П.** Электронная зонная структура, оптическое поглощение и фотокаталитическая активность нанотрубчатого оксида цинка, легированного железом, кобальтом, медью / В.П. Жуков, В.Н. Красильников, Л.А. Переляева, И.В. Бакланова, И.Р. Шеин // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 12. – С. 2331.
11. **Soosen, S.M.** Correlated barrier hopping in *ZnO* nanorods / S.M. Soosen, J. Koshy, A. Chandran, K.C. George // Journal of Applied Physics. – 2011. – V. 109. – I. 11. – P. 113702-1-113702-5.
12. **Мелкозерова, М.А.** Влияние легирования *3d*–элементами (*Co, Ni, Cu*) на собственную дефектную структуру и фотокаталитические свойства наноструктурированного *ZnO* с трубчатой морфологией агрегатов / М.А. Мелкозерова, В.Н. Красильников, О.И. Гырдазова и др. // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 12. – С. 2340-2345.
13. **Булдакова, Л.Ю.** Спектральные и вольтамперометрические характеристики наноструктурированного *ZnO* / Л.Ю. Булдакова, О.И. Гырдазова, В.Н. Красильников и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – С. 150-157.