

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

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

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS  
OF THE STUDY OF CLUSTERS,  
NANOSTRUCTURES AND  
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY  
IZUČENIÂ KLASTEROV,  
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

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 о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:**

**<https://www.physchemaspects.ru>**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров 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. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

*Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*

*Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*

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

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

## СОРБЦИОННАЯ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ $Zn_{1-x}Cu_xO$ ( $x = 0,05$ И $0,15$ ) К $As(III)$ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

О.И. Гырдасова, Л.А. Пасечник, В.Н. Красильников, В.Т. Суриков, М.В. Кузнецов

ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения

Российской академии наук»

620990, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

pasechnik@ihim.uran.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.792

**Аннотация:** С использованием формиатогликолятных комплексов  $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) получены твердые растворы  $Zn_{1-x}Cu_xO$  с 1D и композиты  $Zn_{1-x}Cu_xO/CuO$  со сферической морфологией агрегатов соответственно. Материалы апробированы в реакции фотоокисления  $As(III)$  при воздействии ультрафиолетового и видимого излучения. Установлено, что медь является эффективной допирующей примесью в составе твердого раствора  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $0 \leq x < 0,1$ ). Присутствие ее в оболочке композита  $Zn_{1-x}Cu_xO/CuO$  негативно влияет на фотоактивность материала вплоть до подавления фотокатализа в видимом световом диапазоне. Показана также сорбционная эффективность материалов к мышьяку независимо от состава и морфологии материала. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на поверхности образцов после сорбции мышьяк находится преимущественно в виде  $As(III)$ .

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

### 1. Введение

Оксид цинка относится к широкозонным полупроводникам (3,37 эВ при комнатной температуре) с высокой энергии связи экситонов (60 мэВ) и традиционно имеет обширную область практического приложения [1]. Использование  $ZnO$  в качестве фотокатализатора окисления токсичных органических веществ обусловлено высокой светочувствительностью, химической стабильностью, сравнительно низкой стоимостью, доступностью и нетоксичностью [2]. Все это позволяет рассматривать данный оксид как альтернативу существующим коммерческим катализаторам на основе  $TiO_2$  (Degussa P25) [3]. Вместе с тем высокая скорость рекомбинации электронно-дырочных пар, превосходящая скорость поверхностных окислительно-восстановительных процессов, а также фотоактивность преимущественно в ультрафиолетовом диапазоне с низким квантовым выходом накладывают определенные ограничения на использование  $ZnO$  в катализе [1-4]. Смещение фотоактивности материалов на основе оксида цинка в видимую область спектра возможно путем легирования  $ZnO$  ионами переходных металлов, изменением площади

доступной поверхности и повышением степени собственной дефектности [4]. Эффективной акцепторной примесью, влияющей на электронную зонную структуру и на собственную дефектность  $ZnO$ , является медь [5]. Наиболее перспективным способом синтеза оксидных материалов с иерархическим строением поверхности и регулируемой дефектностью является прекурсорная технология, основанная на термолизе индивидуальных комплексных соединений цинка с органическими лигандами. Ранее с использованием смешанных карбоксилатов цинка/меди в качестве прекурсоров были синтезированы твердые растворы  $Zn_{1-x}Cu_xO$  и композитные материалы  $Zn_{1-x}Cu_xO/CuO$  с различной микроструктурой агрегатов. Все они показали фотоактивность в реакции окисления бензол-1,4-диола (гидрохинона) в видимой области спектра [6, 7]. Имеются литературные сведения относительно использования катализаторов на основе  $ZnO$  для фотокаталитического окисления  $As(III)$  [8]. Однако они немногочисленны. В основном фотоактивность катализаторов на основе  $ZnO$  исследуется на примере обесцвечивания окрашенных органических веществ. При этом мышьяк является высокотоксичным и канцерогенным загрязнителем [9]. Мышьяк в подземных водах находится преимущественно в виде  $As(III)$ , токсичность которого в 25–60 раз выше, чем у  $As(V)$ . Среди большого разнообразия методов извлечения мышьяка и удаления его из сточных вод наиболее результативным на сегодняшний день остается адсорбция.  $As(III)$  имеет более низкое сродство к большинству адсорбентов на основе оксидов металлов, чем  $As(V)$ . Поэтому на практике для полного удаления мышьяка обычно используют предварительное окисление  $As(III)$  до  $As(V)$  с последующей адсорбцией [10]. Известно, что  $ZnO$  и  $CuO$  являются эффективными сорбентами [11].

Цель представленной работы состояла в синтезе и исследовании сорбционных и фотокаталитических свойств  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $0 \leq x < 0,15$ ) в процессе окисления  $As(III)$  до  $As(V)$  в водных растворах.

## 2. Экспериментальная часть

На первоначальном этапе нами был синтезирован смешанный формиат  $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ , который получали воздействием концентрированной муравьиной кислоты  $HCOOH$  (ч.д.а.) на стехиометрическую смесь  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (х.ч.) и  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (ч.д.а.). Смешанный формиатогликолят  $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ , получен взаимодействием формиата  $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  с этиленгликолем в сольвотермальных условиях [6]. Для синтеза алкоголята  $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$  и промывки образцов использованы

этиленгликоль  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (ч.) и ацетон  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (ч.д.а.).

Из реакционного раствора кристаллы  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{HCOO})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1/2}$  при  $x \leq 0,05$  выпадают в виде квазиодномеров, склонных к поперечному срастанию. При дальнейшем увеличении концентрации меди в формиат-гликолятном комплексе до  $x = 0,1$  выпадающие кристаллы имеют сферическую форму.  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{HCOO})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1/2}$  отделяют от маточного раствора вакуумной фильтрацией через мембранный фильтр Advantec (толщина 0,2 мм), промывают ацетоном и сушат под вакуумом до постоянного веса. Твердые растворы  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$  ( $0 \leq x < 0,1$ ) получены при отжиге  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{HCOO})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1/2}$  на воздухе при  $500^\circ\text{C}$  в течение 3 часов.

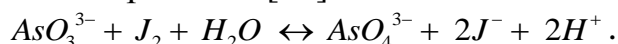
Фазовый анализ прекурсоров и продуктов термолитза проводили в автоматическом режиме на порошковом дифрактометре STADI-P (STOE, Germany) в  $\text{CuK}\alpha_1$  излучении. Для идентификации использовали данные картотеки PDF-2 [12]. В качестве стандарта использован поликристаллический кремний ( $a = 5,43075(5)\text{\AA}$ ).

Концентрацию меди устанавливали методом масс-спектрометрии ИСП-МС ELAN9000 (Perkin Elmer). Морфологические особенности частиц прекурсоров и продуктов их термолитза исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM 6390LA (коэффициент увеличения от  $\times 5$  до  $\times 300000$ , разрешающая способность 3,0 нм при 30 кВ). Соответствие состава синтезированных образцов заданной стехиометрии было подтверждено энергодисперсионным рентгеновским анализом (ЭДРА) с использованием анализатора EX-23010BU (количественная ошибка анализатора составляет 1% при напряжении на катоде 20 кВ и размере фокального пятна 60 нм).

Удельную поверхность оценивали методом низкотемпературной сорбции азота в варианте метода БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера) на автоматическом анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, USA). Для анализа химического состава поверхности и валентного состояния меди в структуре  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$  до и после адсорбции использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерения проводили на приборе ESCALAB MK с использованием немонахроматического  $\text{MgK}\alpha$  излучения (1253,6 эВ). Вакуум в процессе РФЭС анализа поддерживали на уровне  $10^{-8}$  Па. Зарядку образца при фотоэмиссии учитывали по линии  $\text{C}1s$  от естественных углеводородных загрязнений ( $E_b(\text{C}1s) = 284,5$  эВ).

Для опытов по окислению и сорбции мышьяка был использован водный раствор метаарсенита натрия  $\text{NaAsO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.), приготовленный по точной навеске.

**Фотокаталитические исследования.** В качестве фотокатализаторов тестированы твердые растворы  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x=0,05$  и  $x=0,15$ ) с квазиодномерной и сферической морфологией частиц соответственно. Облучение проводили в стеклянной фотореакторной ячейке (емкость 50 мл) 30 мл раствора  $As(III)$  с исходной концентрацией 30 мг/л добавляли в реактор. Затем в раствор добавляли 0,25 г катализатора. Реактор с суспензией  $Zn_{1-x}Cu_xO$  был помещен на магнитную мешалку, облучение проводили с помощью лампы БУФ-15 ( $\lambda_{max} = 253$  нм) и лампы синего света ( $\lambda_{max} = 460$  нм). Суспензию перемешивали в темноте в течение 30 минут, чтобы обеспечить адсорбционное равновесие перед освещением. После обработки катализатор отделяли от раствора фильтрованием через мембранный фильтр Advantec (толщина 0,2 мм), и затем раствор анализировали. Изменение концентрации  $As(III)$  в растворе контролировали йодометрически согласно реакции [13]:



**Сорбционные эксперименты.** Исследование сорбции проводили в статическом режиме, смешивая в колбах Эрленмейера емкостью 50 мл определенное количество (25 мг) образца  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x=0,05$  и  $x=0,15$ ) с 30 мл раствора  $NaAsO_2$  известной концентрации (0,38; 0,038 и 0,0038 г/л). Герметично закрытые колбы Эрленмейера встряхивали со скоростью перемешивания 150 об/мин в механическом шейкере (ПЭ-6300, Россия) в течение 24 часов при комнатной температуре  $20 \pm 2^\circ C$ . После сорбции твердую фазу отфильтровывали через бумажный фильтр, промывали небольшим количеством дистиллированной воды, сушили при  $105^\circ C$ , взвешивали и определяли общее содержание мышьяка в сорбенте и фильтрате. Эффективность сорбции ( $E$ , %) и статическую сорбционную емкость, характеризующую количество  $As$  в мг на 1 г сорбента ( $q$ , мг/г), оценивали по уравнениям:

$$E = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \text{ и } q = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V,$$

где  $C_0$  и  $C_t$  – начальная и конечная концентрации  $As$ , г/л;  $m$  – масса образца, г;  $V$  – объем раствора  $As$ , мл. Величину  $pH$  растворов определяли с помощью иономера АНИОН 4154 (Россия), общую концентрацию  $As$  в растворах и сорбентах устанавливали методом масс-спектрометрии ИСП-МС ELAN 9000 (Perkin Elmer).

### 3. Обсуждение результатов

Дифрактограммы образцов  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x \leq 1$ ) имеют профиль характерный для  $ZnO$  со структурой вюртцита ( $P63m$ ). На дифрактограмме

твердого раствора  $Zn_{0,9}Cu_{0,15}O$  помимо линий вюртцитной фазы  $ZnO$ , присутствуют примесные линии, принадлежащие оксиду меди. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) продукты термоллиза комплексов  $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$  сохраняют морфологию кристаллов-предшественников (см. рис. 1). Как было установлено в наших предыдущих исследованиях [7] методом просвечивающей электронной микроскопии, агрегаты  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $0 \leq x < 0,1$ ) имеют трубчатую морфологию, средний диаметр трубок составляет  $\sim 200$  нм.

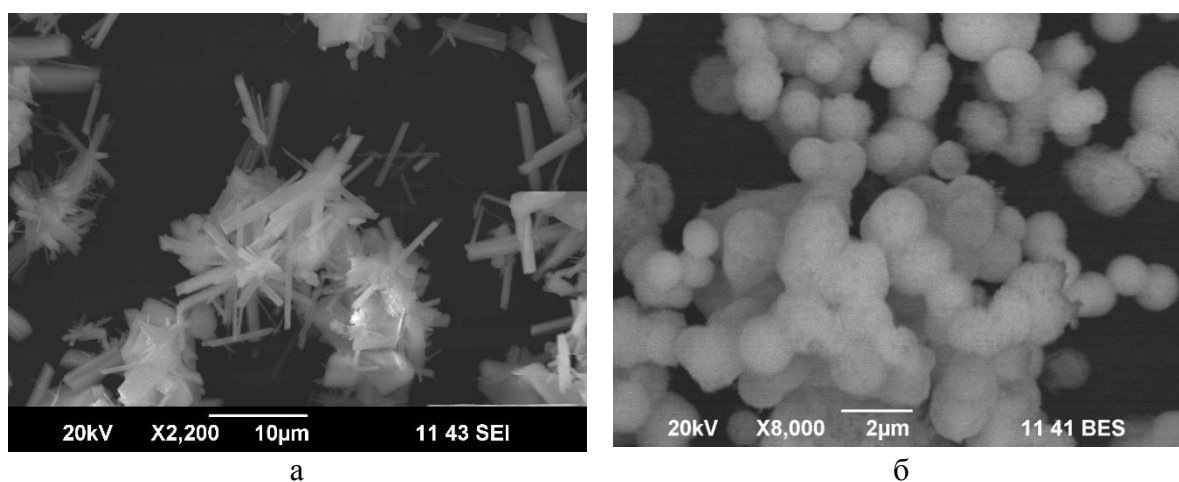


Рис. 1. СЭМ изображения  $Zn_{1-x}Cu_xO$ : а –  $x = 0,05$ , б –  $x = 0,15$ .

По мере увеличения концентрации меди квазиодномерные агрегаты  $Zn_{1-x}Cu_xO$  могут образовывать сростки в виде цветка (см. рис. 1 а). При содержании меди 15 ат.% частицы  $Zn_{1-x}Cu_xO$  имеют вид правильных сфер со средним диаметром 1,5 мкм (см. рис. 1 б). При большом увеличении видно, что их поверхность имеет иерархическое строение. Размеры кристаллитов  $d$ , образующих сферу, варьируются в диапазоне от 20 до 50 нм. Следует отметить, что при съемке в режиме отраженных электронов наличие второй фазы в виде отдельных включений не было зафиксировано, и результаты ЭДРА коррелируют с результатами рентгенофазового анализа. Гомогенное распределение рентгеновского контраста при наличии регулярной примесной фазы дает основание предположить формирование при термоллизе композитов по типу «ядро – оболочка».

**Фотокатализ.** Первоначально фотоактивность образцов  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x = 0,05$  и  $x = 0,15$ ) изучали в реакции окисления бензол–1,4–диола (гидрохинона) при облучении его водных растворов в синем или УФ диапазонах [6, 7]. Твердый раствор  $Zn_{0,95}Cu_{0,05}O$ , имеющий оптимальные

фотокаталитические свойства, и композитный материал состава  $Zn_{0,85}Cu_{0,15}O$  были выбраны в качестве катализатора для проведения реакции  $As(III) \rightarrow As(V)$  в двух световых диапазонах. Были получены кинетические кривые процесса фотоокисления  $As(III)$  при облучении ультрафиолетовым ( $\lambda_{max} = 253$  нм), а также синим светом ( $\lambda_{max} = 460$  нм), который соответствует максимуму интенсивности видимой части спектра. Результаты фотоокисления  $As(III)$  через 7 часов облучения на рис. 2 показывают, что наибольшей фотоактивностью в обоих световых диапазонах обладает твердый раствор  $Zn_{0,95}Cu_{0,05}O$ . Композитный материал  $Zn_{0,85}Cu_{0,15}O$  показал более слабые фотокаталитические свойства, и особенно заметно при видимом свете.

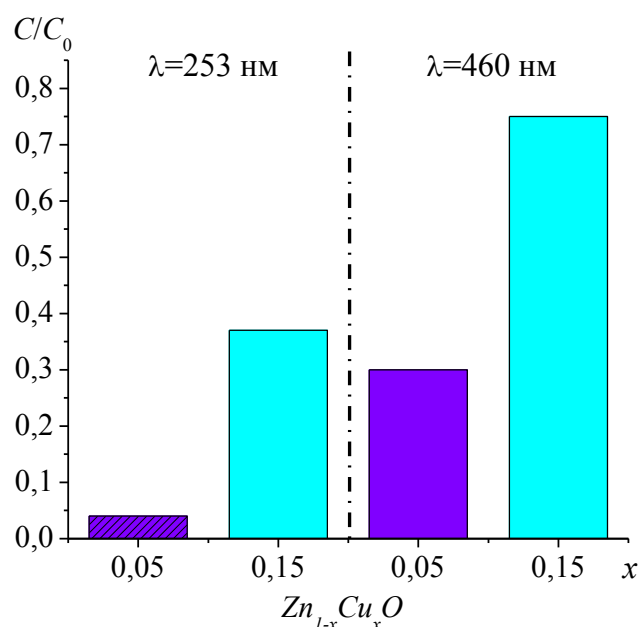


Рис. 2. Фотоокисление  $As(III)$  на  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x = 0,05$  и  $x = 0,15$ ).

Согласно теории фотокатализа, рекомбинация фотогенерированных электронов и дырок является одним из наиболее важных факторов, определяющих фотоактивность катализатора при стимуляции световым потоком. При воздействии света на поверхность частицы  $Zn_{1-x}Cu_xO$ , фотоиндуцированные электроны мигрируют в зону проводимости, а фотоиндуцированные дырки остаются в валентной зоне. Ион меди  $Cu^{2+}$  в матрице оксида цинка является акцептором электрона, восстанавливаясь до  $Cu^+$ . В результате продолжительность жизни фотоиндуцированных дырок повышается, и электронно-дырочные пары эффективно разделяются. Затем гидроксильные группы с поверхности частицы катализатора реагируют с дырками в валентной зоне  $ZnO$ , что приводит к образованию



реакционноспособных гидроксильных радикалов ( $OH$ ), чрезвычайно активных окислителей. Таким образом, медь в составе  $Zn_{1-x}Cu_xO$  эффективно сужает запрещенную зону  $ZnO$ , внося в нее дополнительные энергетические уровни, что вызывает расширение фотоактивности оксида цинка до видимого диапазона. Вместе с тем, избыточные количества меди в  $ZnO$  служат ловушками электронов и негативно влияют на продвижение их в зону проводимости. Образец условного состава  $Zn_{0,85}Cu_{0,15}O$ , фактически является композитным материалом типа ядро/оболочка  $Zn_{1-x}Cu_xO/CuO$ . Известно, что  $CuO$  имеет максимум поглощения около 600 нм, и присутствие его на поверхности вюрцитной фазы  $Zn_{1-x}Cu_xO$  делает образец полностью непрозрачным в видимом диапазоне длин волн [14].

**Сорбция.** Результаты сорбции мышьяка образцов с разным содержанием меди и влияние начальной концентрации раствора на адсорбционную способность показаны на рис. 3. При этом полагали, что через 24 часа контактирования устанавливается состояние равновесия. Максимальная емкость  $q_{max}$  для образцов  $Zn_{1-x}Cu_xO$  обнаружена при  $x=0,05$ , которая достигла 9,5 мг/г через 24 часа с наиболее концентрированным раствором мышьяка (380 мг/л  $As$ ). Адсорбционная способность композита с  $x=0,15$  для аналогичного исходного раствора  $As$  оказалась несколько ниже и составила 9,0 мг/г. При этом более высокая эффективность сорбции  $E$ , как показано на рис. 3 б, достигнута из растворов с минимальной концентрацией 3,8 мг/л  $As$ .

В равновесном состоянии содержание мышьяка в твердой фазе композитов согласуется с экстракционной способностью, рассчитанной по изменению остаточного содержания  $As$  в растворе. Величина  $pH$  растворов во всех случаях варьировалась от 9 до 12, что соответствует присутствию в растворах как  $As(III)$ , так и  $As(V)$  в виде протонированных и депротонированных анионов  $H_2AsO_3^-$ ,  $HAsO_3^{2-}$  и  $HAsO_4^{2-}$ ,  $AsO_4^{3-}$  [15]. Одной из важных характеристик сорбента является величина удельной поверхности  $S_{red}$ , значения которой для композитов различной морфологии и размером кристаллитов  $d$  приведены в Таблице 1 в сравнении результатами сорбции.

Таблица 1. Результаты сорбции и характеристики поверхности  $Zn_{1-x}Cu_xO$

$Zn_{1-x}Cu_xO$	$C_0(As)$ , г/л	$pH$	$q_{max}$ , мг/г	$S_{red}$ , м <sup>2</sup> /г	Морфология/ $d$ , нм
$x=0,05$	0,38	12,8	9,5	502	Стержни/200
$x=0,15$	0,38	10,6	9,0	837	Сферы/20-50

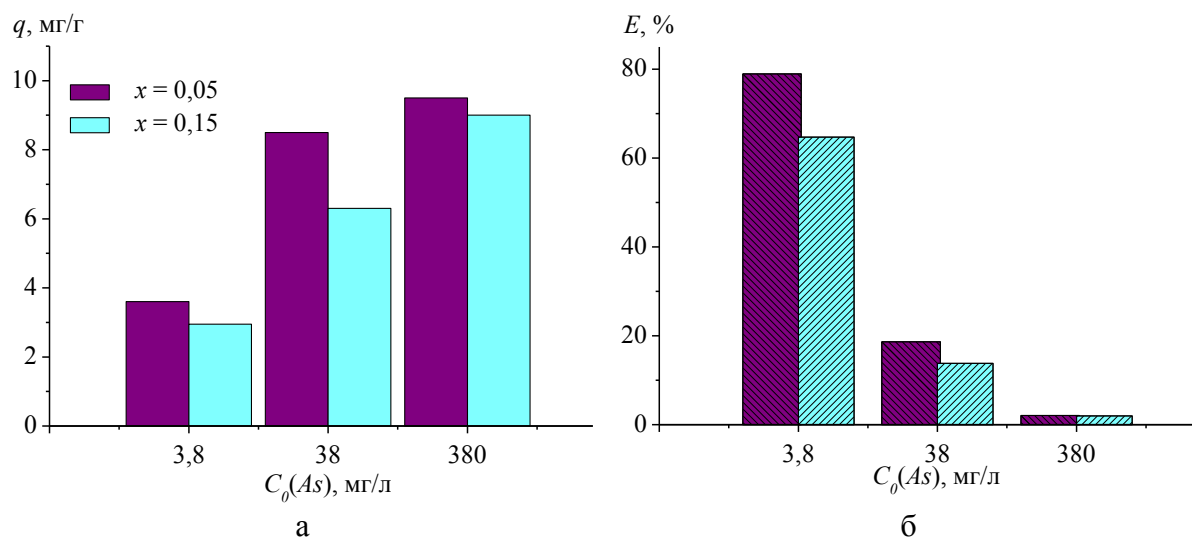


Рис. 3. а – сорбционная емкость  $Zn_{1-x}Cu_xO$ , б – эффективность извлечения мышьяка из растворов.

В щелочных растворах поверхность  $ZnO$  может гидролизироваться, приобретая отрицательный заряд, что будет снижать емкость сорбента в отношении отрицательно-заряженных арсенат и арсенит ионов. Однако высокая удельная поверхность и наноразмерный диапазон частиц способствуют сохранению сорбционных свойств даже в неблагоприятных для электростатического взаимодействия условиях. Очевидно, что поглощающая способность образцов с разным содержанием меди существенно не различается, несмотря на существенные отличия в морфологии и величине удельной поверхности.

На рис. 4 а представлены типичные обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭ-спектр) материалов  $Zn_{1-x}Cu_xO/As$  после сорбционных экспериментов. Они содержат характерные пики, соответствующие основным уровням  $Cu2p$ ,  $Zn2p$ ,  $Zn3s$ ,  $Zn3d$ ,  $As3d$  и  $O1s$ , а также максимумы различных оже-переходов.

Для образца  $Zn_{0,95}Cu_{0,05}O$  характерны дублетные пики  $Cu2p$ , расположенные при энергиях связи 932,9 эВ ( $Cu2p_{3/2}$ ) и 952 эВ ( $Cu2p_{1/2}$ ), что свидетельствует о предпочтительном зарядовом состоянии ионов меди  $Cu^+$  [16]. В спектре  $Zn_{0,85}Cu_{0,15}O$  основная линия  $Cu2p_{3/2}$  смещена в высокоэнергетическую область спектра с максимумом при 933,3 эВ, кроме того, в области 940–945 эВ имеется выраженный сателлит, что позволяет сделать вывод о преимущественном зарядовом состоянии  $Cu^{2+}$ . РФЭ-спектры  $O1s$  обоих образцов имеют интенсивную широкую линию с центром при 530,5 эВ, которая относится к ионам кислорода в структуре  $ZnO$  типа вюрцита. Известно, что для нелегированного оксида цинка

положение пика  $O1s$  составляет  $530,3 \pm 0,3$  эВ [16]. РФЭ-спектр  $As3d$  образцов  $Zn_{1-x}Cu_xO$  после сорбции представлен симметричной линией с центром при 44 эВ (см. рис. 4 б).

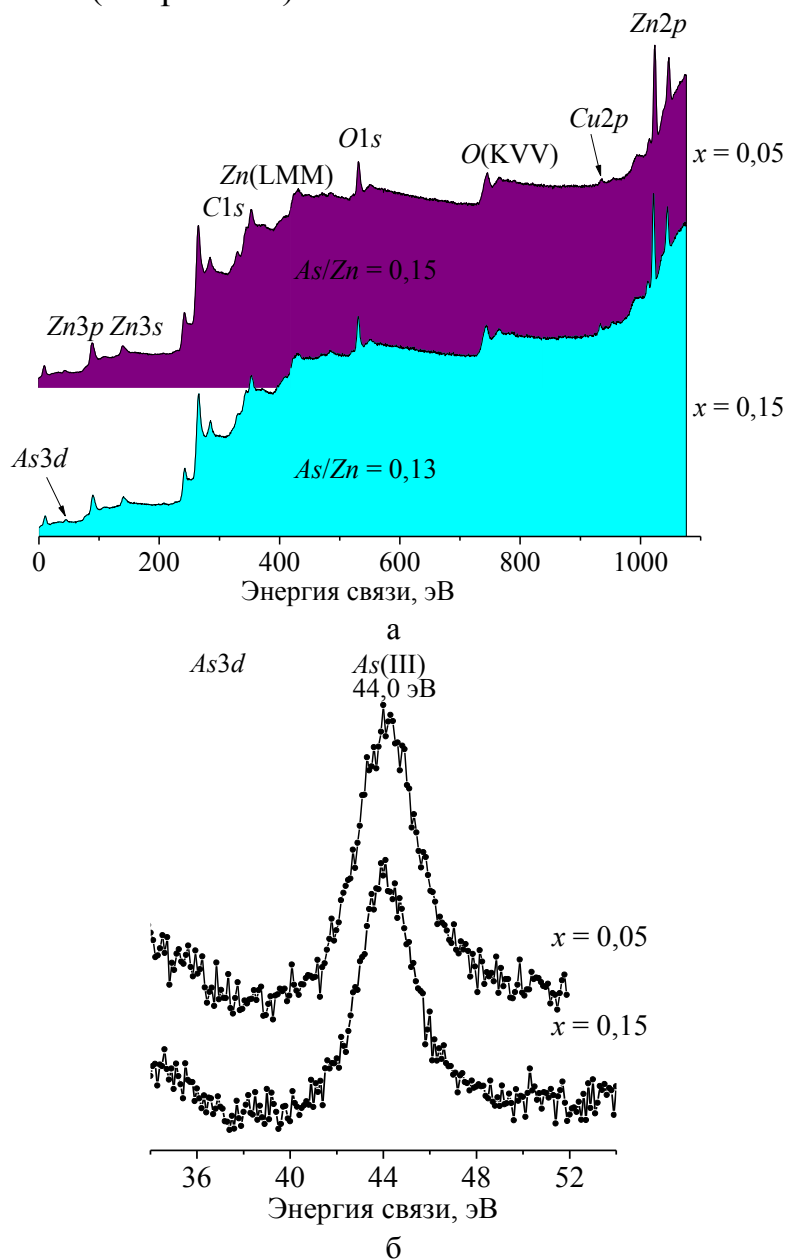


Рис. 4. РФЭ-спектры  $Zn_{1-x}Cu_xO$  после сорбции: а – обзорные спектры серий оже-переходов  $Zn(LMM)$  и  $O(KVV)$ , б – спектры внутренних электронных уровней  $As3d$ .

Согласно литературным источникам спин-орбитальный уровень  $As3d$  включает два компонента: один, с максимумом при 44,8 эВ относится к  $As(V)$ , а линия с максимумом при 43,5 эВ принадлежит  $As(III)$  [17]. Исходя из положения основного пика, мышьяк на поверхности обоих образцов преимущественно находится в зарядовом состоянии  $As(III)$ . Соотношение

$As/Zn$  на поверхности  $Zn_{1-x}Cu_xO$  оценено по  $3d/3p$ -максимумам и составляет 0,15 для твердого раствора  $Zn_{0,95}Cu_{0,05}O$ , для композитного материала условного состава  $Zn_{0,85}Cu_{0,15}O$  – 0,13.

#### **4. Заключение**

Таким образом, термолизом алкоголятов  $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) в зависимости от концентрации меди получены 1D твердые растворы  $Zn_{1-x}Cu_xO$  и композиты  $Zn_{1-x}Cu_xO/CuO$  со сферической морфологией агрегатов. Установлено, что все они являются перспективными сорбентами для поглощения мышьяка, имеющими сопоставимые значения сорбционной емкости. Фотоактивность материалов и морфология его агрегатов регулируется содержанием меди в составе прекурсора. Наибольшую каталитическую активность в двух световых диапазонах в реакции  $As^{3+} \rightarrow As^{5+}$  проявляют твердые растворы  $Zn_{1-x}Cu_xO$  с более низкой концентрацией меди. В целом, благодаря сочетанию сорбционных и фотокаталитических свойств  $Zn_{1-x}Cu_xO$  эффективно удаляет  $As(III)$  из щелочных растворов.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами научно-исследовательских работ ИХТТ УрО РАН (грант № АААА-А19-119031890025-9).*

#### **Библиографический список:**

1. **Vines, L.** Chapter Three – Bulk growth and impurities / L. Vines, A. Kuznetsov // Semiconductor and semimetals. Part of the volume: Oxide Semiconductors; ed. by B.G. Svensson, S.J. Pearton, C. Jagadish. – San Diego, Waltham, Oxford, London, Amsterdam: Elsevier Inc., 2013. – V. 88. – P. 67-104. DOI: 10.1016/B978-0-12-396489-2.00003-5.
2. **Vaiano, V.** Facile method to immobilize  $ZnO$  particles on glass spheres for the photocatalytic treatment of tannery wastewater / V. Vaiano, G. Iervolino // Journal of Colloid and Interface Science. – 2018. – V. 518. – P. 192-199. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.02.033.
3. **Reddy, K.R.** Enhanced photocatalytic activity of nanostructured titanium dioxide/polyaniline hybrid photocatalysts / K.R. Reddy, K.V. Karthik, S.B.B. Prasad, et al. // Polyhedron. – 2016. – V. 120. – P. 169-174. DOI: 10.1016/J.POLY.2016.08.029.
4. **Ulyankina, A.** Large-scale synthesis of  $ZnO$  nanostructures by pulse electrochemical method and their photocatalytic properties / A. Ulyankina, I. Leontyev, M. Avramenko, D. Zhigunov, N. Smirnova // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2018. – V. 76. – P. 7-13. DOI: 10.1016/j.mssp.2017.12.011.
5. **Milenova, K.I.** Copper doped zinc oxide nanopowders used for degradation of residual azo dyes in wastewaters / K.I. Milenova, A.E. Eliyas, V.N. Blaskov, et al. // Bulgarian Chemical Communications. – 2015. – V. 47. – № 1. – P. 336-341.
6. **Gyrdasova, O. I.** Synthesis, structure, and photocatalytic properties of  $Zn_{1-x}Cu_xO:CuO$  composites with various morphologies of aggregates / O.I. Gyrdasova, M.A. Melkozerova, I.V. Baklanova, et al. // Doklady chemistry. – 2017. – V. 474. – I. 1. – P. 105-108. DOI:

10.1134/S0012500817050032.

7. **Gyrdasova, O.I.** Synthesis, structure, optical and photocatalytic properties of copper-activated *ZnO* / O.I. Gyrdasova, M.A. Melkozerova, I.V. Baklanova, et al. // *Mendeleev Communication*. – 2017. – V. 27. – I. 4. – P. 410-412. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.07.032.

8. **Vaiano, V.** *Cu*-doped *ZnO* as efficient photocatalyst for the oxidation of arsenite to arsenate under visible light / V. Vaiano, G. Iervolino, L. Rizzo // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – V. 238. – P. 471-479. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.07.026.

9. **Meharg, A.A.** Getting to the bottom of arsenic standards and guidelines / A.A. Meharg, A. Raab // *Environmental Science & Technology*. – 2010. – V. 44. – I. 12. – P. 4395-4399. DOI: 10.1021/es9034304.

10. **Vaiano, V.** Environmental photocatalytic oxidation of arsenite to arsenate in watersolutions by a new catalyst based on *MoO<sub>x</sub>* supported on *TiO<sub>2</sub>* / V. Vaiano, G. Iervolino, D. Sannino, et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – V. 160-161. – P. 247-253. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.05.034.

11. **Lata, S.** Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review / S. Lata, S.R. Samadder // *Journal of Environmental Management*. – 2016. – V. 166. – P. 387-406. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.10.039.

12. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Release, 2016). – Режим доступа: [www.url: https://www.icdd.com/pdf-2/](https://www.icdd.com/pdf-2/). – 15.08.2020.

13. **Немодрук, Ф.Ф.** Аналитическая химия мышьяка / Ф.Ф. Немодрук. – М.: Наука, 1976. – 242 с.

14. **Liu, X.** *CuO* nanowires prepared via a facile solution route and their photocatalytic properties / X. Liu, Z. Li, Q. Zhang F. Li, T. Kong // *Materials Letters*. – 2012. – V. 72. – P. 49-52. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.12.077.

15. **Smedley, P.L.** A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters / P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh // *Applied Geochemistry*. – 2002. – V. 17. – I. 5. – P. 517-568. DOI: 10.1016/S0883-2927(02)00018-5.

16. **Hamid, H.** XPS and FTIR study of adsorption characteristics using cationic and anionic collectors on smithsonite / H. Hamid, F. Eric // *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2006. – V. 5. – I. 1. – P. 21-45. DOI: 10.4236/jmmce.2006.51002.

17. **Liu, A.** Nanoencapsulation of arsenate with nanoscale zero-valent iron (nZVI): A 3D perspective / A. Liu, W. Wang, J. Liu, R. Fu, W.-X. Zhang // *Science Bulletin*. – 2018. – V. 63. I. 24. – P. 1641-648. DOI: 10.1016/j.scib.2018.12.002.

#### References:

1. **Vines, L.** Chapter Three – Bulk growth and impurities / L. Vines, A. Kuznetsov // *Semiconductor and semimetals. Part of the volume: Oxide Semiconductors*; ed. by B.G. Svensson, S.J. Pearton, C. Jagadish. – San Diego, Waltham, Oxford, London, Amsterdam: Elsevier Inc., 2013. – V. 88. – P. 67-104. DOI: 10.1016/B978-0-12-396489-2.00003-5.

2. **Vaiano, V.** Facile method to immobilize *ZnO* particles on glass spheres for the photocatalytic treatment of tannery wastewater / V. Vaiano, G. Iervolino // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2018. – V. 518. – P. 192-199. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.02.033.

3. **Reddy, K.R.** Enhanced photocatalytic activity of nanostructured titanium dioxide/polyaniline hybrid photocatalysts / K.R. Reddy, K.V. Karthik, S.B.B. Prasad, et al. // *Polyhedron*. – 2016. – V. 120. – P. 169-174. DOI: 10.1016/J.POLY.2016.08.029.

4. **Ulyankina, A.** Large-scale synthesis of *ZnO* nanostructures by pulse electrochemical

- method and their photocatalytic properties / A. Ulyankina, I. Leontyev, M. Avramenko, D. Zhigunov, N. Smirnova // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2018. – V. 76. – P. 7-13. DOI: 10.1016/j.mssp.2017.12.011.
5. **Milenova, K.I.** Copper doped zinc oxide nanopowders used for degradation of residual azo dyes in wastewaters / K.I. Milenova, A.E. Eliyas, V.N. Blaskov, et al. // *Bulgarian Chemical Communications*. – 2015. – V. 47. – № 1. – P. 336-341.
6. **Gyrdasova, O. I.** Synthesis, structure, and photocatalytic properties of  $Zn_{1-x}Cu_xO:CuO$  composites with various morphologies of aggregates / O.I. Gyrdasova, M.A. Melkozerova, I.V. Baklanova, et al. // *Doklady chemistry*. – 2017. – V. 474. – I. 1. – P. 105-108. DOI: 10.1134/S0012500817050032.
7. **Gyrdasova, O.I.** Synthesis, structure, optical and photocatalytic properties of copper-activated  $ZnO$  / O.I. Gyrdasova, M.A. Melkozerova, I.V. Baklanova, et al. // *Mendeleev Communication*. – 2017. – V. 27. – I. 4. – P. 410-412. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.07.032.
8. **Vaiano, V.**  $Cu$ -doped  $ZnO$  as efficient photocatalyst for the oxidation of arsenite to arsenate under visible light / V. Vaiano, G. Iervolino, L. Rizzo // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – V. 238. – P. 471-479. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.07.026.
9. **Meharg, A.A.** Getting to the bottom of arsenic standards and guidelines / A.A. Meharg, A. Raab // *Environmental Science & Technology*. – 2010. – V. 44. – I. 12. – P. 4395-4399. DOI: 10.1021/es9034304.
10. **Vaiano, V.** Environmental photocatalytic oxidation of arsenite to arsenate in watersolutions by a new catalyst based on  $MoO_x$  supported on  $TiO_2$  / V. Vaiano, G. Iervolino, D. Sannino, et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – V. 160-161. – P. 247-253. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.05.034.
11. **Lata, S.** Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review / S. Lata, S.R. Samadder // *Journal of Environmental Management*. – 2016. – V. 166. – P. 387-406. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.10.039.
12. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Release, 2016). – Access mode: [www.url: https://www.icdd.com/pdf-2/](http://www.icdd.com/pdf-2/). – 15.08.2020.
13. **Nemodruk, F.F.** *Analiticheskaya khimiya mysh'yaka [Analytical chemistry of arsenic]* / F.F. Nemodruk. – M.: Nauka, 1976. – 242 p. (In Russian).
14. **Liu, X.**  $CuO$  nanowires prepared via a facile solution route and their photocatalytic properties / X. Liu, Z. Li, Q. Zhang F. Li, T. Kong // *Materials Letters*. – 2012. – V. 72. – P. 49-52. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.12.077.
15. **Smedley, P.L.** A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters / P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh // *Applied Geochemistry*. – 2002. – V. 17. – I. 5. – P. 517-568. DOI: 10.1016/S0883-2927(02)00018-5.
16. **Hamid, H.** XPS and FTIR study of adsorption characteristics using cationic and anionic collectors on smithsonite / H. Hamid, F. Eric // *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2006. – V. 5. – I. 1. – P. 21-45. DOI: 10.4236/jmmce.2006.51002.
17. **Liu, A.** Nanoencapsulation of arsenate with nanoscale zero-valent iron (nZVI): A 3D perspective / A. Liu, W. Wang, J. Liu, R. Fu, W.-X. Zhang // *Science Bulletin*. – 2018. – V. 63. I. 24. – P. 1641-648. DOI: 10.1016/j.scib.2018.12.002.

**SORPTION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x = 0,05$  AND  $0,15$ ) TO  
As(III) IN AN ALKALINE MEDIUM**

O.I. Gyrdasova, L.A. Pasechnik, V.N. Krasil'nikov, V.T. Surikov, M.V. Kuznetsov

*The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.792

**Abstract:** 1D solid solutions  $Zn_{1-x}Cu_xO$  and composites  $Zn_{1-x}Cu_xO / CuO$  with spherical morphology of aggregates from formate glycolate complexes  $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) were obtained. All materials have been tested in the reaction of As(III) photooxidation upon exposure to ultraviolet and visible radiation. It was found that copper is an effective doping impurity in the composition of the solid solution  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $0 \leq x < 0,1$ ). Its presence in the shell of the  $Zn_{1-x}Cu_xO / CuO$  composite negatively affects the photoactivity of the material up to suppression of photocatalysis in the visible light range. The sorption efficiency of materials for arsenic is also shown, regardless of the composition and morphology of the material. According to x-ray photoelectron spectroscopy data, the surface of the samples after sorption contains arsenic mainly in the form of As(III).

**Keywords:** zinc oxide, nanoheterostructures, synthesis, precursors, morphology, microstructure, defective structure, dynamics of electronic excitations, photocatalysts.

*Гырдадова Ольга Ивановна – к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»*

*Пасечник Лилия Александровна – к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»*

*Красильников Владимир Николаевич – д.х.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»*

*Суриков Владимир Трофимович – научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»*

*Кузнецов Михаил Владимирович – д.х.н., профессор, заведующий лабораторией квантовой химии и спектроскопии им. профессора А.Л. Ивановского ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»*

*Olga I. Gyrdasova – Ph. D., Leading Researcher, Laboratory of Inorganic Synthesis, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS*

*Liliya A. Pasechnik – Ph. D., Leading Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS*

*Vladimir N. Krasil'nikov – Dr. Sc., Professor, Chief Researcher, Laboratory of Inorganic Synthesis, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS*

*Vladimir T. Surikov – Researcher, Laboratory of Physico-chemical Analytical Methods, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS*

*Mikhail V. Kuznetsov – Dr. Sc., Professor, Head of the Laboratory of Quantum Chemistry and Spectroscopy named after prof. A.L. Ivanovskii, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS*

Поступила в редакцию/received: 10.08.2020; после рецензирования/ revised: 5.09.2020; принята/accepted 12.09.2020.