

На правах рукописи



ШАПОРОВ АЛЕКСЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

ГИДРО- И СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ЦИНКА

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2009 г.

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Научный руководитель: ведущий научный сотрудник,
кандидат химических наук
Иванов Владимир Константинович

Научный консультант: академик
Третьяков Юрий Дмитриевич

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН
доктор химических наук, профессор
Гусаров Виктор Владимирович

доктор химических наук
Кецко Валерий Александрович

Ведущая организация: Государственное образовательное
учреждение высшего
профессионального образования
«Томский государственный
университет»

Защита диссертации состоится **27 мая 2009 г.** в 13 часов на
заседании Диссертационного Совета Д 002.021.01 в Учреждении
Российской академии наук Институте общей и неорганической химии им.
Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31,
ИОНХ РАН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Автореферат разослан 24 апреля 2009 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета,
кандидат химических наук



Н.Б. Генералова

Актуальность темы: Оксид цинка находит широкое применение в современной технике. Будучи оптически прозрачным широкозонным полупроводником, оксид цинка используется для производства компонентов высокомоощных полупроводниковых приборов (тиристоры, варисторы), УФ-фильтров, солнечных батарей. Относительная химическая и биологическая инертность позволяют использовать ZnO в качестве компонентов лекарственных препаратов.

Переход оксида цинка в наноразмерное состояние сопровождается изменением ряда имеющихся и появлением принципиально новых функциональных свойств. В частности, уменьшение частиц оксида цинка до размеров, сопоставимых с радиусом экситона, может приводить к проявлению квантоворазмерных эффектов и, соответственно, существенному изменению фотофизических и фотохимических свойств данного материала. Это закономерно обуславливает значительный интерес, проявляемый в последнее время к наноматериалам на основе ZnO. Так, оксид цинка в настоящее время рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных фотокатализаторов, при этом уменьшение размеров частиц обеспечивает существенное увеличение его фотокаталитической активности. Аналогичным образом, высокая площадь контакта наноструктурированных электродов на основе ZnO с электролитом способствует значительному увеличению КПД фотоэлектрических ячеек гретцелевского типа.

В настоящее время для синтеза оксида цинка используют различные методы, включая газофазное осаждение, пиролиз аэрозолей, термическое разложение соответствующих солей и др. Указанные процессы реализуются при высоких температурах и зачастую не позволяют получать нанодисперсные материалы с контролируемым размером частиц. Этих недостатков лишены методы сольвотермального (в частности, гидротермального) синтеза, позволяющие изменять микроморфологию и свойства синтезируемых материалов за счет варьирования таких параметров, как температура, продолжительность, давление и состав растворителя. В то же время, механизм формирования нанодисперсного оксида цинка при синтезе гидро- и сольвотермальными методами к настоящему моменту исследован недостаточно, что препятствует получению наноматериалов на основе ZnO с заданными физико-химическими свойствами.

В связи с этим, **целью настоящей работы** явилось исследование механизма формирования нанодисперсного оксида цинка в гидротермальных и сольвотермальных условиях и разработка методов направленного синтеза функциональных наноматериалов на основе ZnO в водных и неводных средах.

Научная новизна работы может быть сформулирована в виде следующих положений:

1. Впервые с использованием *in situ* метода калориметрии теплового потока в сочетании с традиционными методами физико-химического

анализа выявлен механизм формирования оксида цинка в гидротермальных условиях. Показано, что в процессе синтеза нанокристаллического ZnO образуется ряд промежуточных аморфных и кристаллических гидроксосоединений цинка, включая гидроксид и гидроксокарбонат цинка.

2. Впервые систематически исследовано влияние условий гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработки суспензий гидроксосоединений цинка и растворов его солей на микроморфологию и фотокаталитическую активность нанопорошков оксида цинка.

3. Исследовано влияние высокотемпературных отжигов на микроморфологию, фотолюминесцентные свойства и фотокаталитическую активность порошков ZnO. Впервые установлена взаимосвязь между фотокаталитической активностью и фотолюминесцентными свойствами нанодисперсных порошков оксида цинка.

4. Разработан новый метод получения коллоидных растворов оксида цинка в неполярных растворителях. Показана применимость данного метода для синтеза коллоидных растворов широкого круга нанодисперсных индивидуальных оксидов металлов (Fe_3O_4 , Mn_2O_3 , CoO , In_2O_3 , SnO_2). Установлено, что при повышении температуры синтеза коллоидные частицы срастаются по механизму ориентированного присоединения с образованием квазимонокристаллических сферических частиц.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

- установлены оптимальные условия синтеза нанокристаллического оксида цинка из водных и неводных сред, в том числе в виде коллоидных растворов в неполярных растворителях;
- разработаны методы синтеза и получены опытные образцы высокоэффективных фотокатализаторов на основе ZnO, превосходящих по функциональным характеристикам существующие в настоящее время промышленные аналоги (Degussa P25);
- разработаны способы получения нанокомпозитов MO_x /полиэтилметакрилат и MO_x /политетрафторэтилен, где MO_x – нанодисперсные ZnO, Fe_3O_4 , In_2O_3 .

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования механизма формирования нанокристаллического оксида цинка из солей и гидроксосоединений цинка в гидротермальных условиях.

2. Результаты сравнительного анализа влияния условий гидротермального и гидротермально-микроволнового синтеза и последующих высокотемпературных отжигов на микроморфологию и фотокаталитическую активность оксида цинка. Метод синтеза высокоэффективных фотокатализаторов на основе ZnO, превосходящих по фотокаталитической активности существующие аналоги.

3. Анализ взаимозависимости фотолюминесцентных свойств и фотокаталитической активности высокодисперсных порошков ZnO.

4. Новый универсальный метод синтеза коллоидных растворов частиц ZnO, а также других оксидов металлов (Fe_3O_4 , Mn_2O_3 , CoO, In_2O_3 , SnO_2) в неполярных растворителях.

5. Метод получения сферических квазиоднокристаллических наночастиц оксидов металлов (ZnO, CoO, CeO_2), а также результаты исследования механизма их формирования.

Апробация работы: основные результаты работы докладывались на следующих российских и международных научных конференциях: II Школа-конференция молодых ученых и студентов по химической синергетике, VI и VIII школы-семинары «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», Joint Meeting of 8-th International Symposium on Hydrothermal Reactions and 7-th International Conference on Solvothermal Reactions (ISHR ICSTR 2006), E-MRS IUMRS ICEM 2006 Spring Meeting, VI международный семинар «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении», XIII и XIV международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Conference on Structural Chemistry of Partially Ordered Systems, Nanoparticles and Nanocomposites, International Conference on Molecular and Nanoscale Systems for Energy Conversion (MEC-2007), XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, 6 всероссийская школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)», XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, симпозиум «Нанопотоника», конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии», E-MRS 2007 Fall Meeting, конференция «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии».

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 6 статьях в реферируемых российских и международных научных журналах и 16 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Работа выполнена в лаборатории химической синергетики Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН при поддержке РФФИ (проект №05-03-33036-а).

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 184 наименований. Работа изложена на 180 страницах печатного текста и содержит 114 рисунков и 7 таблиц.

Личный вклад автора. Автором выполнен весь объем экспериментальной части работы, обработка экспериментальных данных, анализ полученных результатов. В выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты ФНМ МГУ В.В. Закоржевский, Ц. Хао, у которых автор являлся руководителем курсовых работ, а также студенты ФНМ МГУ В.А. Лебедев и Д.О. Гиль. Автор глубоко признателен академику Ю.Д. Третьякову за постоянное внимание

и поддержку. Автор особо благодарен академику В.М. Бузнику (ИМЕТ РАН) за рекомендации в области синтеза полимерных нанокомпозитов. Автор благодарит за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов А.Е. Баранчикова, А.С. Ванецева, О.С. Полежаеву (ИОНХ РАН), А.А. Елисеева, А.В. Кнотько (МГУ), Ф.Ю. Шарикова (ФГУП "РНЦ "Прикладная химия").

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы и сформулированы цель и задачи исследования, указаны основные методы и подходы, показана научная новизна и практическая значимость работы.

1. Обзор литературы

В обзоре литературы проведен сравнительный анализ процессов получения нанокристаллического оксида цинка гидротермальным и сольвотермальным методами (в том числе методом гомогенного гидролиза), рассмотрены преимущества и недостатки этих методов. Отдельный раздел посвящен явлению фотокаталитической активности полупроводниковых материалов, методам ее исследования и количественного описания.

2. Экспериментальная часть

2.1. Приготовление исходных реагентов

В качестве исходных веществ использовали $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч.), NaOH (х.ч.), NH_4OH (ч.д.а.), гексаметиленetetрамин (ГМТА) (ч.д.а.), 1М раствор диизопропилцинка в толуоле (х.ч.), олеиламин (тех.), олеиновую кислоту (ч.д.а.), дифениловый эфир (х.ч.), октиловый эфир (х.ч.), триоктилфосфиноксид (х.ч.), ацетон (х.ч.), гептан (х.ч.), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (х.ч.), $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч.), $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х.ч.), $In(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$ (х.ч.), $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (х.ч.), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч.). Для создания полимерных нанокомпозитов использовали этилметакрилат, полиэтилметакрилат, перекись бензоила, растворы теломеров политетрафторэтилена в ацетоне.

2.2. Методы синтеза

Для осаждения гидроксосоединений цинка раствор $Zn(NO_3)_2$ (0.5М) смешивали с раствором осадителя (0.2–1М NaOH, pH 13.0–13.2, или 0.2–1М NH_4OH , pH 11.2–11.7). Полученные осадки многократно промывали дистиллированной водой с последующим центрифугированием и высушивали при 40°C. Синтез ZnO проводили гидротермальным (ГТ) или гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработкой суспензий гидроксосоединений цинка при температурах 105–170°C, продолжительностях 15 мин–24 ч и скоростях нагрева 2–50°C/мин. Гомогенный гидролиз нитрата цинка (0.001–1М) в присутствии ГМТА (0.001–1М) проводили в ГТ- и ГТМВ-условиях при температурах 60–170°C.

Гидротермальную обработку проводили в автоклаве Parr объемом 100 мл, степень заполнения автоклава составляла 50%. Гидротермально-микроволновую обработку проводили в установке Berghof Speedwave

MWS-3* в тефлоновых автоклавах объемом 100 мл при степени заполнения автоклава 50%. Высокотемпературные отжиги проводили в муфельной печи СНОЛ 10/11-В при температурах 100–900°C в течение 5 мин–24 ч.

Для синтеза коллоидных растворов оксидов металлов растворы $M(NO_3)_n \cdot nH_2O$ в смеси олеиламина (ОА) и олеиновой кислоты (ОК) обрабатывали при температурах 150–320°C в течение 15 мин–4 ч в атмосфере аргона при постоянном перемешивании (400 мин⁻¹). Коллоидные растворы ZnO синтезировали также из раствора диизопропилцинка, олеиновой кислоты и триоктилфосфиноксида в октиловом эфире при 150–200°C в течение 5 мин–2 ч. Для выделения коллоидных частиц использовали ацетон. Полученные осадки после очистки редиспергировали в гептане.

2.3. Основные физико-химические методы анализа образцов

Спектрофотометрию порошков (в геометрии диффузного рассеяния) и коллоидных растворов ZnO проводили с использованием спектрометра OceanOptics QE-65000. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX 2500 (CuK_α-излучение). Рентгенографический метод (РГА) использовали для определения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) по формуле Шерера, относительная погрешность определения размеров ОКР составляла 5%. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и электронная дифракция (ЭД) выполнены на электронном микроскопе Leo912 АВ Omega при ускоряющем напряжении 100 кВ. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ-ВР) выполнена на микроскопе JEM 2100 JEOL. Растровую электронную микроскопию (РЭМ) проводили на микроскопе Leo Supra 50VP. Термический анализ (ТГА, ДТА) проводили с использованием термоанализатора Pyris Diamond TG7 (Perkin Elmer) в политермическом режиме на воздухе. Анализ состава газообразных продуктов термолитиза проводили на термоанализаторе STA Jupiter 449C (NETZSCH), оснащенного ИК-Фурье спектрометром Tensor 27 (BRUKER). Величины удельной площади поверхности определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (анализаторы «Сорботметр-М», «АТХ-06»). Анализ распределения частиц по размерам в коллоидных растворах проводили методом динамического светорассеяния с помощью лазерного анализатора Malvern Zetasizer Nano ZS. Процессы образования нанокристаллического оксида цинка из гидроксо соединений цинка в ГТ-условиях исследовали *in situ* методом калориметрии теплового потока (КТП) с использованием комплекса Setaram C-80. Фотoluminesцентную спектроскопию (ФЛ) порошков и коллоидных растворов ZnO проводили с использованием люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS-55.

Фотокаталитическую активность (ФКА) ZnO исследовали в модельной реакции фотодеградации метилового оранжевого в водных

суспензиях ZnO под действием УФ-излучения (312 нм). Концентрацию красителя определяли спектрофотометрически. Полученные зависимости изменения концентрации аппроксимировали кривыми 0 и 1 порядка с целью определения соответствующих констант скорости фотодеградации, количественно характеризующих величину ФКА ZnO.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Механизм формирования оксида цинка из гидроксосоединений цинка в ГТ-условиях

Методы гидротермального и сольвотермального синтеза широко используются для синтеза неорганических наноматериалов. В то же время, механизм формирования частиц в данных условиях является достаточно сложным и может включать в себя несколько стадий (в частности, с образованием промежуточных твердофазных соединений), которые могут оказывать существенное влияние на микроморфологию и структурно-чувствительные свойства получаемых материалов. В связи с этим одной из задач настоящей работы стало изучение механизма процессов, происходящих при гидротермальной обработке суспензий гидроксосоединений цинка с различной химической предысторией, с целью разработки методов синтеза нанодисперсных порошков оксида цинка с контролируемой микроморфологией и функциональными свойствами.

Согласно данным РФА, непосредственно при смешении водных растворов $Zn(NO_3)_2$ и NaOH образуется осадок, представляющий собой хорошо закристаллизованный гидроксид цинка (ϵ - $Zn(OH)_2$, вюльфингит), с размерами ОКР превышающими 100 нм.

Для исследования процессов, протекающих в ходе ГТ-обработки суспензий вюльфингита, полученных смешением растворов нитрата цинка и гидроксида натрия, был использован метод калориметрии теплового потока в сочетании с традиционными методами анализа (РФА, РГА, РЭМ, ПЭМ, ТГА/ДТА) твердофазных образцов, полученных в результате синтеза. Согласно данным КТП (рис. 1), полученным *in situ* в ходе ГТ-обработки $Zn(OH)_2$ в политермических условиях, в интервале 45–100°C на кривой присутствует один эндотермический пик ($\Delta H = 8.75 \pm 0.15$ кДж/моль). При этом характер кривой тепловыделения свидетельствует о том, что процесс формирования ZnO протекает с самоускорением (по механизму автокатализа).

На основании данных КТП были выбраны температуры (60, 80, 100°C) и продолжительность (1 ч) обработки суспензий вюльфингита для детального исследования последовательности фазовых превращений, протекающих при формировании оксида цинка.

Нагревание суспензий $Zn(OH)_2$ до 60 и 80°C с последующей выдержкой в течение 1 ч не приводит к существенному изменению фазового состава порошков; в то же время, на дифрактограмме образца,

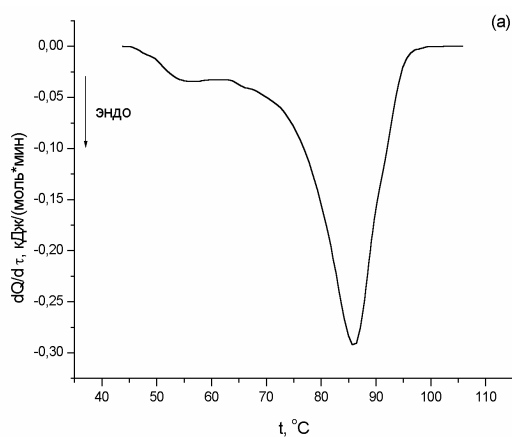


Рис. 1. Кривая скорости тепловыделения, полученная в условиях линейного нагрева суспензии $Zn(OH)_2$, осажденной смешением растворов $Zn(NO_3)_2$ и $NaOH$.

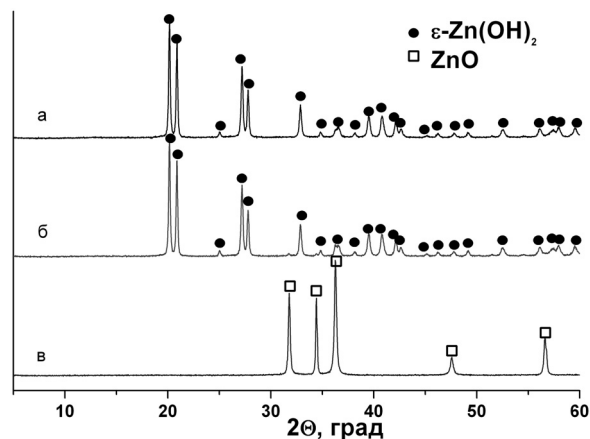


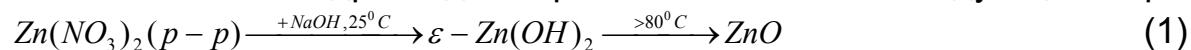
Рис. 2. Рентгенограммы образцов, полученных гидротермальной обработкой (1 ч при 60 (а), 80 (б) и 100°C (в)) суспензий, осажденных из 0.43М раствора нитрата цинка 0.50М раствором $NaOH$.

полученного при 80°C присутствуют максимумы низкой интенсивности, соответствующие ZnO (рис. 2). Факт образования оксида цинка при этой температуре подтверждается также данными ПЭМ и ЭД. ГТ-обработка при 100°C приводит к формированию однофазного ZnO со структурой вюрцита, характеризующегося относительно большими размерами ОКР (63 нм по направлению (100) и 110 нм по (002)).

Совокупность результатов ТГА и РФА свидетельствует о том, что процесс термического разложения продуктов ГТ-обработки суспензий $Zn(OH)_2$ при 60 и 80°C протекает в одну стадию в интервале 100–150°C. Потеря массы для образцов, полученных при 60 и 80°C (17.1% и 16.9%, соответственно), практически совпадает с теоретической (17.2%). В свою очередь, суммарная потеря массы для образца, синтезированного при 100°C, составляет 0.9%, что свидетельствует о завершении процесса формирования ZnO и хорошо согласуется с данными КТП.

Согласно данным РФА, при кратковременной (5 мин) выдержке суспензии $Zn(OH)_2$ в автоклаве при 100°C формирования ZnO не наблюдается. При увеличении продолжительности обработки при данной температуре до 15 мин получаемый продукт состоит преимущественно из оксида цинка с незначительной примесью $Zn(OH)_2$, увеличение же длительности обработки до 30 мин приводит к образованию однофазного ZnO , характеризующегося размерами ОКР 55 нм по направлению (100) и 109 нм по (002).

Совокупность полученных данных позволила определить температурно-временные интервалы образования ZnO из ϵ - $Zn(OH)_2$. Схему процессов, протекающих при осаждении и последующей гидротермальной обработке гидроксосоединений цинка, осажденных с использованием гидроксида натрия, можно описать следующим образом:



При использовании в качестве осадителя водных растворов аммиака фазовый состав образующихся гидроксосоединений существенно отличается от состава продуктов, получаемых при осаждении водным

раствором NaOH (рис. 3). Так, при осаждении 0.15M раствором NH_4OH происходит образование однофазного продукта, идентифицированного как δ -модификация $\text{Zn}(\text{OH})_2$ состава $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. При увеличении концентрации осадителя помимо δ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ образуются и другие гидроксо соединения цинка, в том числе кристаллический гидроксокарбонат цинка, что может быть обусловлено присутствием в водном растворе аммиака примеси карбоната аммония. В частности, из анализа рентгенограммы образца, осажденного 0.3M раствором NH_4OH , следует, что данный порошок представляет собой смесь δ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$.

Данные РФА подтверждаются результатами термического анализа: разложение всех порошков, полученных с использованием NH_4OH , протекает в две основные стадии ($100\text{--}150^\circ\text{C}$ и $200\text{--}250^\circ\text{C}$). Дополнительное исследование образцов методом ТГА, совмещенного с ИК-спектроскопией отходящих газов, позволило установить, что на первой стадии происходит удаление воды, а на второй – диоксида углерода. В то же время, в ИК-спектрах газообразных продуктов разложения образцов, полученных осаждением из $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с использованием NaOH, линии, соответствующие CO_2 ($\sim 2380\text{ см}^{-1}$), отсутствуют.

Для анализа закономерностей изменения фазового состава и микроморфологии гидроксо соединений цинка в ходе ГТ-синтеза образец, осажденный из 0.15M NH_4OH и 0.5M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, был подвергнут обработке при температурах 60, 70 и 85°C в течение 1 ч с анализом продуктов методами РФА, ТГА, ПЭМ. Указанные температуры были выбраны на основании данных, приведенных в [1].

По данным РФА (рис. 4), в процессе ГТ-обработки при 60°C формируется смесь δ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ и ZnO . При повышении температуры до 70°C на дифрактограмме исчезают пики, соответствующие δ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$, и формирующийся продукт

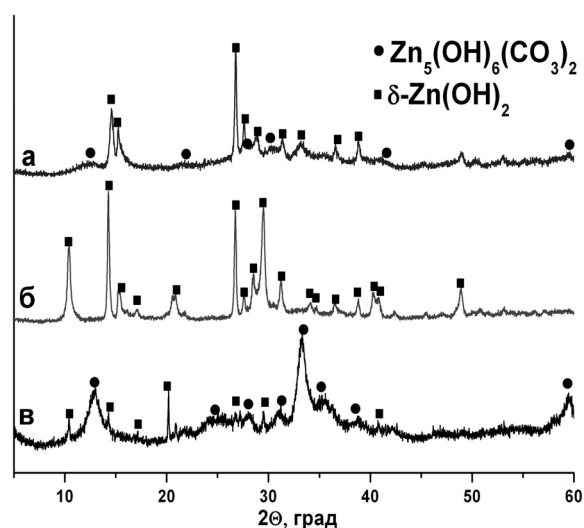


Рис. 3. Рентгенограммы гидроксо соединений цинка, полученных смешением растворов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и NH_4OH концентрации 0.075 (а), 0.15 (б) и 0.3 М (в)

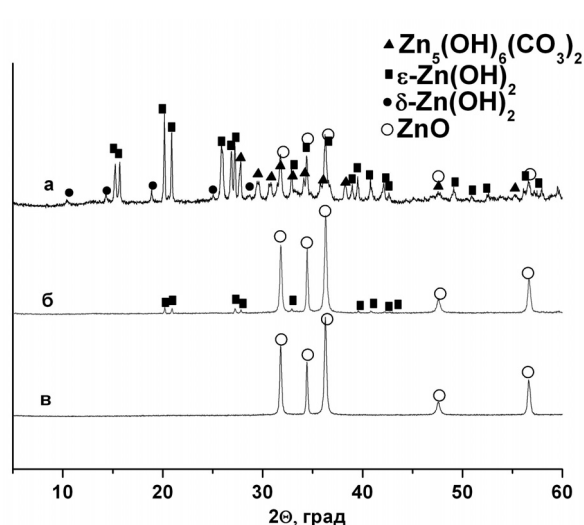
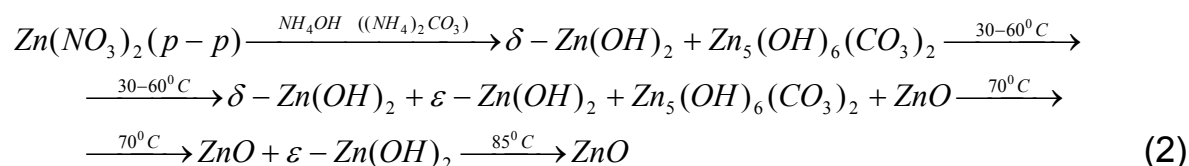


Рис. 4. Рентгенограммы образцов, полученных ГТ-обработкой суспензии, полученной осаждением из 0.5M р-ра нитрата цинка и 0.15M р-ра NH_4OH , в течение 1 часа при 60°C (а), 70°C (б) и 85°C (в)

представляет собой ZnO с примесью ε -Zn(OH)₂. Продуктом синтеза при 85°C является однофазный оксид цинка с размером кристаллитов 55 нм по направлению (100) и 95 нм по (002). По данным ТГА увеличение температуры обработки осажденной с помощью NH₄OH суспензии приводит к монотонному снижению величины суммарной потери массы от 20% (для 60°C) до 4.1% (для 70°C) и 1.7% (для 85°C). Данные ПЭМ и ЭД свидетельствуют о существенном изменении микроморфологии порошка при повышении температуры обработки: так, гидротермальная обработка при 85°C приводит к формированию порошка, состоящего из крупных анизотропных частиц оксида цинка с узким распределением по размерам, растущих, по данным электронной дифракции, вдоль направления (002).

Последовательность процессов, протекающих при осаждении и последующей гидротермальной обработке гидроксосоединений цинка, осажденных с использованием аммиака, можно описать следующей схемой:



Анализ фотокаталитической активности образцов, полученных ГТ-обработкой при 100°C в течение 1 ч суспензий гидроксосоединений цинка, осажденных с использованием NaOH и NH₄OH, показал, что образец с «щелочной» предысторией характеризуется существенно более высокой ФКА (0.57%/мин) по сравнению с образцом, имеющим «аммиачную» предысторию, (0.27%/мин), что, по данным ФЛ-спектроскопии, связано с более высокой дефектностью последнего.

На следующем этапе работы анализ процессов формирования гидроксосоединений цинка из растворов нитрата цинка в присутствии сильных оснований был дополнен изучением процессов, протекающих в условиях малого пересыщения при гидролизе Zn(NO₃)₂ в присутствии ГМТА.

Было установлено, что скорость формирования гидроксосоединений и оксида цинка в присутствии ГМТА в существенной степени зависит от температуры. Так, если при 20–40°C раствор ГМТА и нитрата цинка остается стабильным в течение нескольких дней, то при нагревании до 60–100°C наблюдается практически мгновенное образование гетерофазы.

Для определения влияния температуры синтеза из ГМТА и Zn(NO₃)₂ на состав получаемых твердофазных продуктов была проведена серия экспериментов по получению ZnO в изотермических условиях с постоянной продолжительностью выдержки (30 мин).

Согласно РФА (рис. 5), синтез при 60°C приводит к формированию кристаллического гидроксокарбоната цинка Zn₅(OH)₆(CO₃)₂. Микроморфология образцов, синтезированных осаждением при 60°C, типична для гидроксосоединений цинка: они состоят из малококонтрастных частиц, содержащих высококонтрастные включения (являющиеся,

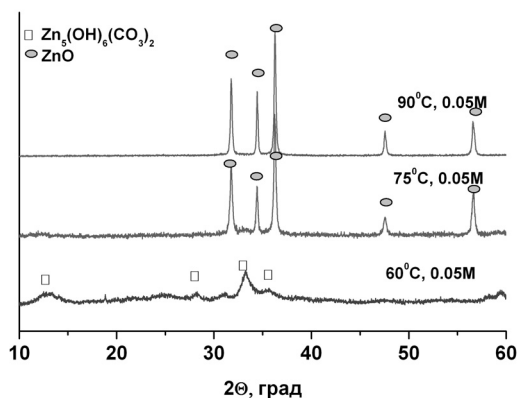


Рис. 5. Рентгенограммы порошков, полученных гидролизом нитрата цинка (0.05M) в присутствии ГМТА (0.05M) при температурах 60–95°C в течение 30 мин.

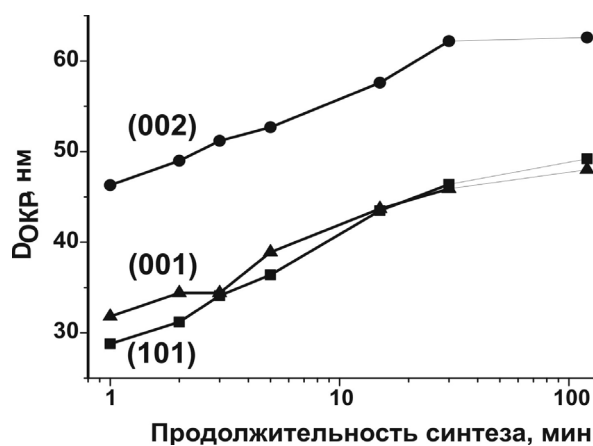


Рис. 6. Зависимость размеров ОКР порошков ZnO, синтезированных при 90°C в течение 1–120 мин из растворов $Zn(NO_3)_2$ и ГМТА концентрации 0.1M, по направлениям (100), (002), (101).

согласно данным ЭД, оксидом цинка). Таким образом, при гомогенном осаждении ZnO из нитрата цинка в присутствии ГМТА, как и при осаждении водным раствором аммиака, формирование ZnO начинается при температурах ниже 60°C. Дальнейшее увеличение температуры синтеза приводит к формированию оксида цинка (содержащего при 75°C незначительную примесь гидрокарбоната цинка), при этом размеры ОКР ZnO по мере повышения температуры реакции монотонно увеличиваются, что связано с постепенным ростом образовавшихся частиц ZnO в условиях малого пересыщения. По данным РГА рост ZnO происходит преимущественно по направлению (002), что согласуется с данными РЭМ и ПЭМ. Одновременно с ростом ОКР ZnO наблюдается монотонное снижение величины удельной поверхности порошков от 37 (60°C) до 15 м²/г (85°C) и 2 м²/г (95°C) и уменьшение величины суммарной потери массы от 20% (60°C) до 7% (85°C) и 2% (95°C). Следует отметить, что по данным ТГА потеря массы, как и для образцов с «аммиачной» предысторией, является двухстадийной – 100–150°C и 200–250°C.

Для изучения динамики роста частиц ZnO при постоянных температуре (90°C) и концентрации реагентов (0.1M) варьировали продолжительность изотермической выдержки раствора. Как видно из зависимостей, представленных на рис. 6, с увеличением продолжительности синтеза наблюдается закономерное монотонное увеличение размеров ОКР, сопровождающееся монотонным снижением величины удельной поверхности (от 21 до 4 м²/г) и суммарной потери массы образцов (от 23 до 3%). О существенном влиянии продолжительности синтеза на микроморфологию получаемых частиц свидетельствуют также данные РЭМ и ПЭМ (рис. 7). При синтезах продолжительностью 3–5 мин продукты представляют собой монодисперсные полые полусферические агрегаты диаметром 200–400 нм, состоящие, в свою очередь, из кристаллитов размером 20–40 нм (рис. 7, а), что хорошо согласуется с данными РГА. При увеличении продолжительности синтеза до 15–120 мин наблюдается образование

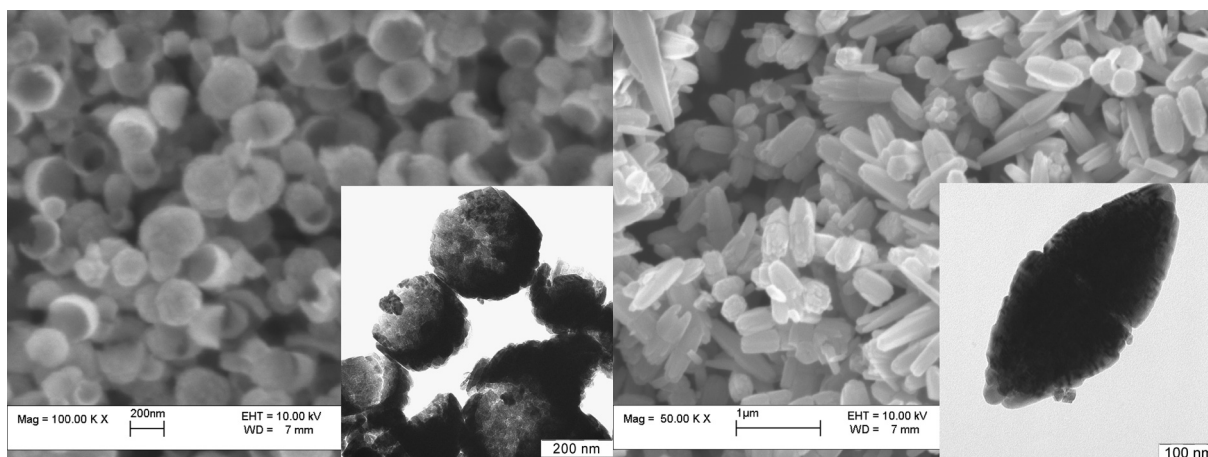


Рис. 7. РЭМ и ПЭМ микрофотографии порошков, полученных медленным гидролизом $Zn(NO_3)_2$ (0.1M) в присутствии ГМТА (0.1M) при $90^\circ C$ в течение 3 (а) и 30 мин (б).

стержней и чечевицеобразных частиц ZnO , характеризующихся длиной 0.5–3 мкм и диаметром 200–500 нм (рис. 7, б). Близость характерных диаметров частиц, полученных в ходе синтезов с различной продолжительностью, блочная структура, свойственная получаемым стержням ZnO , а также тот факт, что выход продукта при малых продолжительностях невелик (менее 1% от теоретического), позволяют сделать вывод о том, что образующиеся в течение первых 3–5 мин синтеза полусферы выступают в роли первичных частиц, из которых затем растут более крупные частицы оксида цинка.

Анализ ФКА порошков ZnO , полученных гидролизом $Zn(NO_3)_2$ в присутствии ГМТА при различных температурах, показал, что синтез при температурах вплоть до $90^\circ C$ включительно приводит к формированию порошков, характеризующихся ФКА 0.35–0.40%/мин, однако увеличение температуры реакции до $95^\circ C$ приводит к резкому росту ФКА до 0.90%/мин, что, по данным ТГА, может быть обусловлено значительным снижением содержания гидроксосоединений цинка в получаемом образце.

Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют о том, что процесс формирования ZnO как при нагревании суспензий гидроксосоединений цинка, осажденных сильными основаниями ($NaOH$, NH_4OH), так и при гомогенном гидролизе в присутствии ГМТА, протекает через промежуточные стадии образования кристаллических гидроксосоединений цинка, в том числе $\epsilon-Zn(OH)_2$ и $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, при этом фазовый состав продуктов синтеза определяется типом используемого осадителя, степенью пересыщения и температурным режимом осаждения. Многостадийный характер процесса необходимо принимать во внимание при гидротермальном синтезе ZnO , поскольку микроморфология и структурно-чувствительные свойства получаемых высоко- и нанодисперсных образцов зависят от условий проведения синтеза и, следовательно, от состава и микроморфологии промежуточных соединений.

3.2. Влияние условий ГТ- и ГТМВ-обработки на микроморфологию и фотокаталитическую активность ZnO

Одной из ключевых характеристик фотокаталитически активных материалов является величина их удельной поверхности, определяемая размерами частиц и характером их агрегации. В связи с этим, перспективным представляется получение порошков, состоящих из анизотропных частиц, менее склонных к агрегации по сравнению с изотропными частицами. В свою очередь, как размер частиц, так и удельная поверхность получаемых материалов зависят от условий ГТ- и ГТМВ-обработки [3].

Методами РГА и РЭМ было установлено, что увеличение концентрации осадителя (NaOH) от 0.33М до 1М приводит к монотонному снижению размеров частиц ZnO, формирующихся при последующей ГТ-обработке. При этом наблюдается одновременное монотонное уменьшение коэффициента анизотропии кристаллитов ZnO, определенного из данных РГА как соотношение размеров ОКР по направлению (002) к (100). Данные РГА подтверждаются данными РЭМ: если осаждение с использованием концентрированных (1,0 и 0.75 М) растворов NaOH приводит в дальнейшем к формированию сильноагрегированных частиц оксида цинка, состоящих из изотропных кристаллитов размером 20–40 нм, то гидротермальная обработка прекурсоров, полученных с использованием растворов NaOH более низких концентраций (0,43 и 0,33 М), ведет к образованию анизотропных частиц, характеризующихся существенно меньшей степенью агрегации.

Варьированием температуры ГТ- и ГТМВ-обработки суспензий

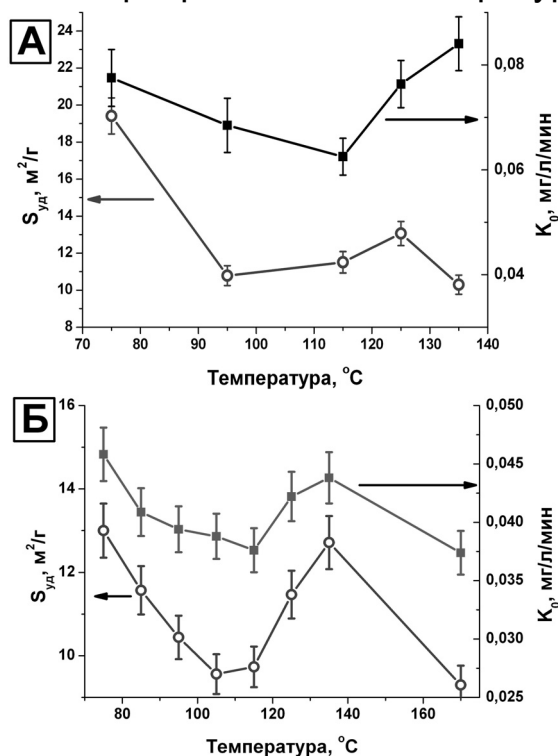


Рис. 8. Зависимости ФКА и $S_{уд}$ ZnO от температуры ГТ- (а) и ГТМВ- (б) обработки суспензий Zn(OH)₂.

Zn(OH)₂, осажденных с использованием 0.43М NaOH, были синтезированы серии образцов, данные о удельной поверхности и ФКА которых приведены на рис. 8. Отметим, что ФКА и $S_{уд}$ с ростом температуры изменяются симбатно, причем микроморфология образцов, синтезированных с использованием микроволнового нагрева, варьируется в более широких пределах. На основании полученных данных были выбраны условия ГТ-синтеза образцов ZnO с максимальной фотокаталитической активностью (135°C, 1 ч).

Скорость нагрева суспензий до температуры изотермической выдержки является важным параметром ГТ-обработки, поскольку, как было показано

выше, формирование ZnO начинается уже при 60–80°C. Действительно, было установлено, что увеличение скорости нагрева суспензии от 4 до 8 и 16°C/мин приводит к росту ФКА получаемого ZnO от 0.40 до 0.44 и 0.52 мг/(л*мин) при одновременном монотонном уменьшении размеров ОКР, что связано с увеличением скорости зародышеобразования относительно скорости роста частиц в более неравновесных условиях. В свою очередь, увеличение продолжительности синтеза (до 240 мин) приводит к снижению $S_{уд}$ ZnO и симбатному снижению ФКА вследствие роста формирующихся частиц в ГТ-условиях.

Сравнительное исследование ФКА образцов, полученных в ГТ-условиях при 100°C из различных прекурсоров, показывает, что гомогенный гидролиз $Zn(NO_3)_2$ в присутствии ГМТА даже при относительно низких температурах (ниже 100°C) приводит к формированию ZnO с максимальной ФКА, что, очевидно, обусловлено меньшей скоростью роста и, соответственно, меньшей дефектностью кристаллитов, образующихся в условиях малого пересыщения. В связи с этим в работе было проведено систематическое исследование зависимости микроморфологии и ФКА порошков ZnO, получаемых синтезом из $Zn(NO_3)_2$ и ГМТА при более высоких температурах (105–170°C) в ГТ- и ГТМВ-условиях.

Было установлено, что при синтезе в обычных ГТ-условиях во всем температурном диапазоне наблюдается образование порошков ZnO, микроморфология которых схожа с микроморфологией порошков, получаемых из $Zn(NO_3)_2$ и ГМТА в догидротермальных условиях (см. рис. 7, б), в то время как использование микроволнового нагрева приводит к формированию стержней оксида цинка существенно меньшего диаметра (рис. 9). Было установлено, что удельная поверхность порошков ZnO, синтезированных при 105–170°C в ГТ-условиях, практически не зависит от температуры и составляет 2.8–3.6 м²/г, тогда как для образцов, полученных с использованием микроволнового нагрева, характерны

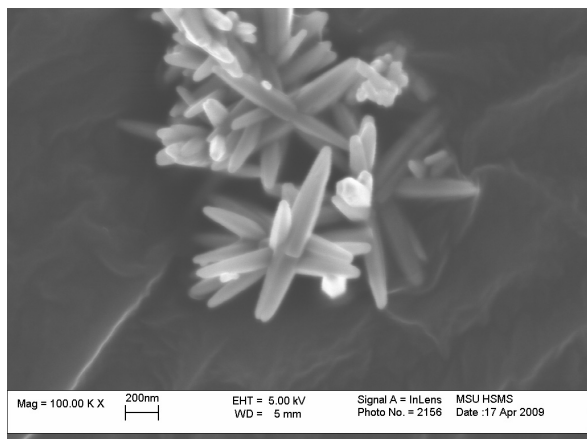


Рис. 9. Микрофотография образца ZnO, синтезированного из $Zn(NO_3)_2$ и ГМТА при 135°C в течение 30 мин в ГТМВ условиях.

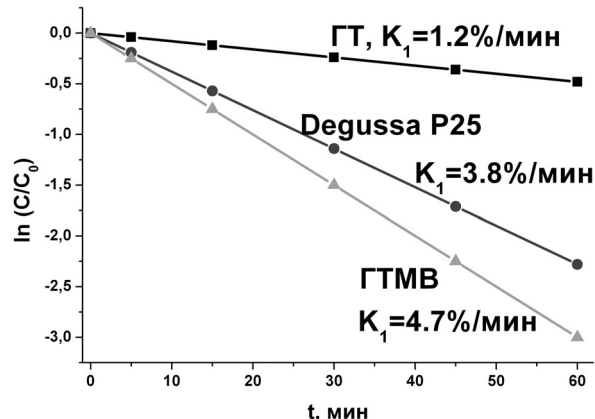


Рис. 10. Зависимость концентрации метилового оранжевого от времени в ходе ФК реакции с участием образцов ZnO, синтезированных в ходе ГТ- и ГТМВ-обработки из $Zn(NO_3)_2$ и ГМТА при 135°C в течение 30 мин, и препарата TiO_2 Degussa P25.

существенно более высокие величины $S_{уд}$ (от 4.3 до 14.3 м²/г), достигающие максимума при 135–150°C. Симбатно с величиной удельной поверхности изменяется и ФКА образцов – так, если порошки ZnO, полученные в ГТ-условиях, характеризуются ФКА 0.9–1.6 %/мин, то использование микроволнового нагрева существенно повышает ФКА (до 1.7 – 4.7 %/мин), при этом максимальная величина ФКА (4.7%/мин) достигается при ГТМВ-синтезе при 135°C. Следует отметить, что ФКА промышленного фотокатализатора Degussa P25 (TiO₂), измеренная в тех же условиях, составляет лишь 3.8%/мин (рис. 10).

Длительность ГТ и ГТМВ синтеза оказывает незначительное влияние как на удельную поверхность, так и на ФКА образцов. Так, увеличение продолжительности ГТ-обработки при 135°C от 30 мин до 24 часов приводит к уменьшению $S_{уд}$ от 4.2 до 3.6 м²/г, а ФКА снижается от 1.2 до 1.0 %/мин.

Было установлено, что мощность микроволнового нагрева (и, следовательно, скорость нагрева реакционных смесей) является одним из ключевых параметров синтеза – при малой мощности (350 Вт) формируются порошки, характеризующиеся как малой удельной поверхностью (5.7 м²/г), так и сравнительно малой ФКА (3,5 %/мин). В то же время, МВ-нагрев с мощностью 450–600 Вт позволяет получать порошки ZnO, характеризующиеся ФКА 5.7%/мин, что на 50% превышает ФКА Degussa P25.

Таким образом, сочетание ГТМВ обработки, характеризующейся высокой скоростью и равномерностью нагрева по объему, с синтезом по методу гомогенного осаждения в присутствии ГМТА является крайне перспективным для синтеза высокоэффективных фотокатализаторов на основе ZnO. Полученные результаты демонстрируют эффективность использования микроволнового воздействия для получения нанокристаллических материалов с улучшенными функциональными характеристиками.

3.3. Влияние высокотемпературных отжигов на микроморфологию и свойства порошков ZnO с различной химической предысторией

Данные ТГА свидетельствуют, что образцы, получаемые ГТ и ГТМВ методами даже при относительно высоких температурах (до 170°C) содержат остаточные примеси гидроксосоединений цинка, что негативно сказывается на ФКА вследствие частичной блокировки поверхности нанопорошков ZnO. Для выявления возможности повышения ФКА образцов ZnO с различной предысторией были проведены их дополнительные отжиги на воздухе при температурах 300, 500, 700°C в течение 1 ч и при 500°C в течение 1, 2, 4, 8 и 24 ч.

Было установлено, что, независимо от предыстории ZnO, увеличение температуры отжига до 900°C приводит к закономерному монотонному увеличению размеров ОКР (от 67 до 95 нм для «щелочной» предыстории, от 45 до 81 нм для «аммиачной» предыстории и от 37 до 45 нм для ZnO,

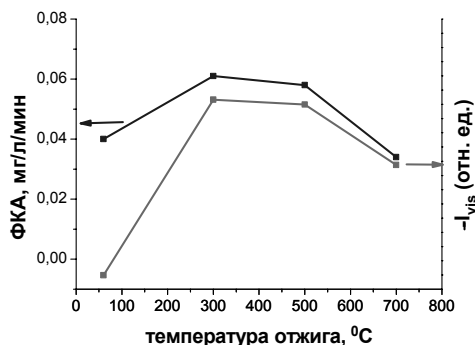


Рис. 11. Зависимость ФКА и интенсивности ФЛ ($\lambda_{\text{возбуждения}}=300$ нм) в видимой области спектра образцов ZnO с «щелочной» предысторией от температуры отжига.

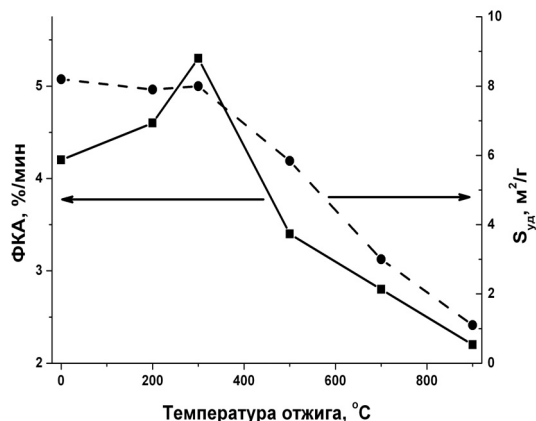


Рис. 12. Зависимость ФКА и $S_{уд}$ ZnO, полученного с использованием ГМТА, от температуры отжига.

полученного с использованием ГМТА в ГТ-условиях) и снижению удельной поверхности (рис. 12), при этом наиболее значительные изменения микроморфологии наблюдаются при отжиге при температурах выше 500°C.

Зависимости ФКА порошков ZnO, синтезированных с использованием NaOH и ГМТА, от температуры отжига являются немонотонными (рис. 11, 12), при этом максимальной ФКА характеризуются порошки, отожженные при 300°C. Эти данные хорошо согласуются с данными ТГА, свидетельствующими о полном разложении гидроксосоединений цинка при температурах до 250°C. В свою очередь, дальнейшее увеличение температуры приводит к монотонному снижению ФКА вследствие уменьшения удельной поверхности порошков (рис. 12).

Согласно данным ФЛ спектроскопии (рис. 11), зависимости интенсивности ФЛ в видимой области спектра и ФКА порошков от температуры отжига изменяются антибатно. Данный факт можно объяснить тем, что фотолюминесценция порошков ZnO в видимой области вызвана рекомбинацией электронов и дырок на дефектах (в первую очередь, кислородных вакансиях), и, соответственно, увеличение интенсивности ФЛ в видимой области спектра связано с ростом количества дефектов, вызывающих снижение ФКА.

Таким образом, благодаря исследованию механизма формирования и систематическому изучению влияния параметров синтеза на микроморфологию и фотокаталитическую активность нанодисперсных порошков ZnO в настоящей работе были определены условия получения высокоэффективных фотокатализаторов, превосходящих по своим характеристикам промышленные фотокатализаторы на основе TiO₂.

3.4. Синтез и исследование коллоидных растворов оксида цинка и других индивидуальных оксидов

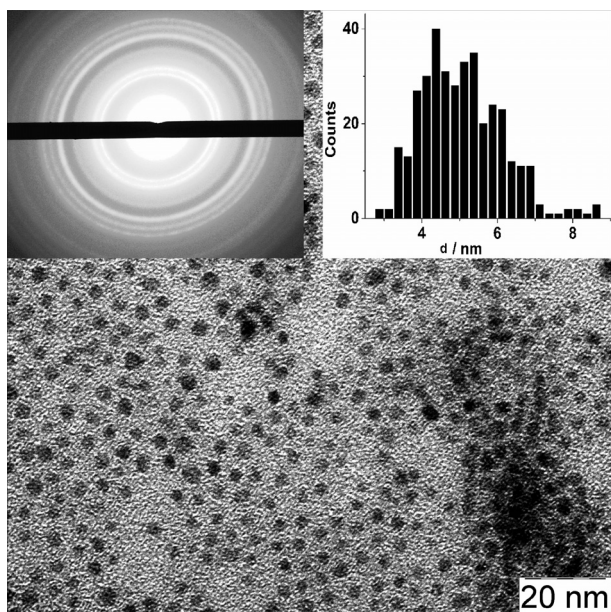


Рис. 13. Микрофотография, данные ЭД и распределение частиц по размерам образца, синтезированного из $Zn(iPr)_2$, ОК и ТОРО при $180^\circ C$ в течение 5 мин.

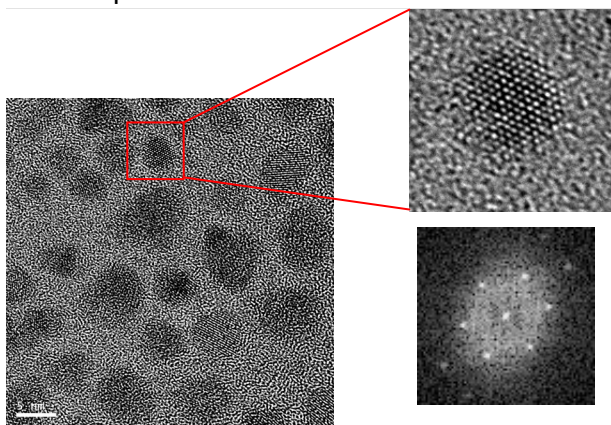


Рис. 14. Микрофотографии ПЭМ-ВР и данные ЭД образца ZnO , синтезированного из $Zn(iPr)_2$, ОК и ТОРО при $180^\circ C$ в течение 5 мин.

размерам. Дополнительного сужения распределения частиц ZnO по размерам удалось добиться при использовании методики размерно-селективного осаждения (включающей последовательное увеличение содержания полярного растворителя для последовательного выделения фракций частиц ZnO с различным средним размером), позволившей получить коллоидные растворы частиц ZnO со средним размером частиц 2.8 нм.

Методом ПЭМ-ВР (рис. 14) было установлено, что синтезированные наночастицы оксида цинка являются монокристаллическими. Данные оптической и фотолюминесцентной спектроскопии дополнительно подтверждают отсутствие агрегации коллоидных частиц ZnO и свидетельствуют о том, что для них характерно наличие

В предыдущих разделах были описаны методы синтеза нанодispersных порошков оксида цинка с размером кристаллитов 20–200 нм, являющихся высокоэффективными фотокатализаторами. Однако для ряда применений (люминесцентные маркеры, ультратонкие покрытия и т.д.) необходимо получать наночастицы ZnO с характерным размером менее 10 нм. В связи с этим в данной работе были предложены новые методы сольвотермального синтеза нанокристаллического оксида цинка.

По данным ПЭМ и ЭД (рис. 13), коллоидные растворы ZnO , получаемые быстрым термолизом диизопропилцинка в растворе триоктилфосфиноксида (ТОРО) и олеиновой кислоты (ОК) в диоктиловом эфире, состоят из неагрегированных изотропных частиц оксида цинка со структурой вюрцита. В частности, синтез при $180^\circ C$ в течение 5 мин приводит к образованию частиц со средним размером 4.8 нм и узким распределением частиц по

квантоворазмерных эффектов. Ширина запрещенной зоны (ШЗЗ) образца, фотография которого представлена на рис. 13, составляет 3.50 эВ, что на 0.13 эВ больше ШЗЗ объемного ZnO. Средний размер частиц, определенный из ШЗЗ с помощью модели эффективных масс, составил 4.3 нм, что хорошо согласуется с данными ПЭМ.

Было показано, что при УФ-облучении синтезированные коллоидные растворы люминесцируют, при этом преимущественно наблюдается фотолюминесценция в видимой области спектра, связанная с рекомбинацией свободных носителей заряда с участием дефектных электронных уровней. Максимум интенсивности дефектной люминесценции наблюдается при 551 нм (2.25 эВ). Следует отметить, что, будучи нанесенными на подложки, после удаления растворителя коллоидные частицы не теряют фотолюминесцентных свойств, которые не претерпевают каких-либо изменений и остаются стабильными в течение длительного времени.

Описанный выше метод позволяет получать коллоидные растворы ZnO, характеризующиеся высокой устойчивостью, узким распределением частиц по размерам и интенсивной фотолюминесценцией. Однако крайне высокая стоимость прекурсоров осложняет широкое применение данного метода для синтеза коллоидных частиц ZnO. В связи с этим нами был разработан новый метод синтеза коллоидных растворов оксида цинка в неполярных растворителях с использованием более доступного неорганического цинксодержащего прекурсора $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$.

Варьирование температуры синтеза позволило определить условия формирования ZnO. Было установлено, что образование коллоидных растворов ZnO происходит при 200–250°C, при более низких температурах образования ZnO не наблюдается, а при более высоких – образуются тригональные и гексагональные частицы крупнокристаллического ZnO. Согласно ПЭМ (рис. 15), получаемые коллоидные растворы состоят из наночастиц ZnO неправильной формы, имеющих размер 3–10 нм и характеризующихся более широким распределением по размерам по сравнению с частицами, синтезированными из $\text{Zn}(\text{iPr})_2$. Полученные частицы также характеризуются сдвигом края полосы поглощения в коротковолновую область вследствие квантоворазмерных эффектов и наличием интенсивной фотолюминесценции в видимой области спектра (с максимумом при 570–590 нм, что соответствует 2.10–2.18 эВ) (рис. 16). С использованием модели эффективных масс было показано, что, в частности, для образца, синтезированного при 250°C в течение 1 ч, размер частиц по данным оптической спектроскопии составляет 10 нм, что хорошо согласуется с данными ПЭМ (8 нм).

В свою очередь, увеличение длительности синтеза от 1 до 4 ч при фиксированных температурах (250 и 320°C) приводит к монотонному снижению размеров частиц ZnO (как крупнокристаллических, так и коллоидных) вследствие частичного растворения ZnO в ходе обработки.

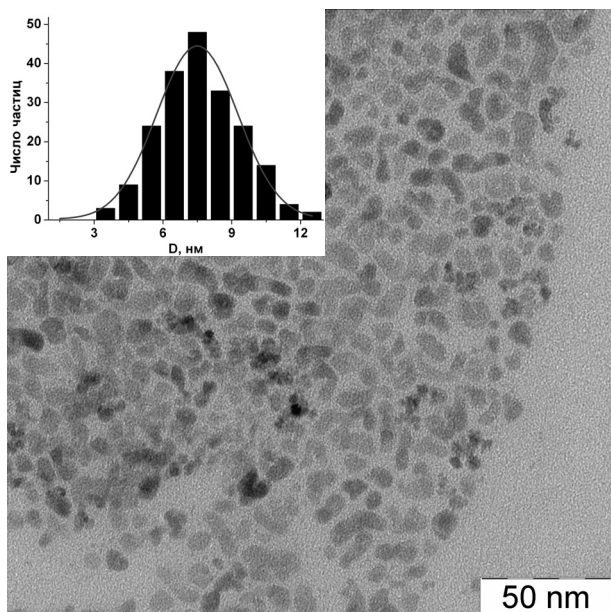


Рис. 15. Микрофотография и гистограмма распределения частиц по размерам образца, синтезированного из $Zn(NO_3)_2$, ОК и ОА при $250^\circ C$ в течение 1 ч.

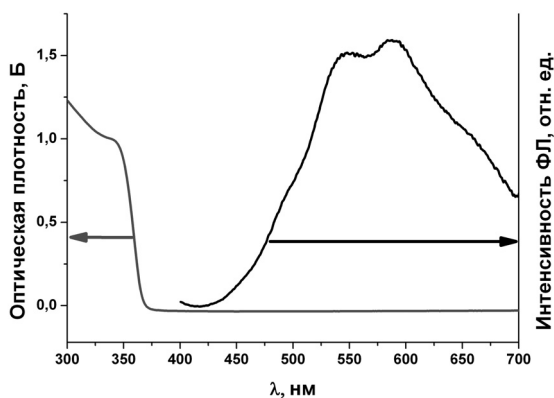


Рис. 16. Данные оптической и ФЛ-спектроскопии образца, полученного из $Zn(NO_3)_2$, ОК и ОА при $250^\circ C$ в течение 1 ч.

Так, размер наночастиц ZnO , синтезируемых при $250^\circ C$, снижается по данным оптической спектроскопии от 10 до 7 нм, а по данным ПЭМ – от 8 до 5 нм.

Добавление в реакционную среду инертных высококипящих растворителей (в частности, $C_{16}H_{34}$) позволяет дополнительно уменьшить размер получаемых частиц ZnO . Так, синтез при $250^\circ C$ в течение 1 ч с использованием $C_{16}H_{34}$ приводит к формированию ZnO со средним размером частиц 4.5 нм (по сравнению с 8 нм без добавления гексадекана).

Полученные данные о зависимости микроморфологии частиц ZnO и оптических свойств коллоидных растворов от параметров синтеза позволяют утверждать, что варьирование условий синтеза из $Zn(NO_3)_2$, ОА и ОК обеспечивает получение коллоидных частиц оксида цинка с заданным размером частиц в интервале 4–10 нм. Следует отметить, что данный способ синтеза вследствие использования дешевых реагентов перспективен с практической точки зрения.

Предложенный метод синтеза коллоидных растворов ZnO в органических растворителях может быть использован и для получения других индивидуальных оксидов металлов. Для подтверждения этого предположения была исследована возможность синтеза в аналогичных условиях существенно различающихся по свойствам нанодисперсных оксидов металлов, включая оксиды железа, кобальта, марганца, индия, олова и иттрия.

По данным ПЭМ, термолиз нитрата железа (III) в присутствии ОА приводит к формированию изотропных, узко распределенных по размерам частиц оксида железа со структурой шпинели (Fe_3O_4 или $\gamma-Fe_2O_3$) (рис. 17). Было показано, что, в отличие от ZnO , при относительно низких температурах (от 200 до $250^\circ C$) увеличение продолжительности синтеза сопровождается ростом размеров частиц от 1.5 до 4.3 нм, а дальнейшее повышение температуры до $300^\circ C$ практически не влияет на

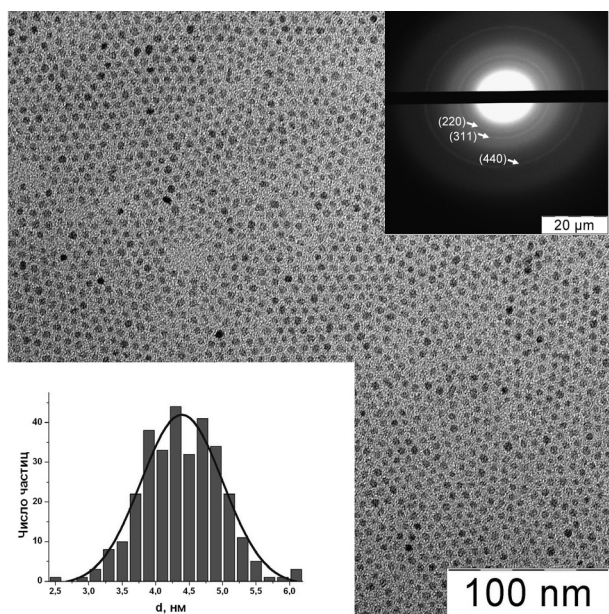


Рис. 17. ПЭМ микрофотография, ЭД и распределение частиц по размерам оксида железа, синтезированного при 250°C в течение 1 ч.

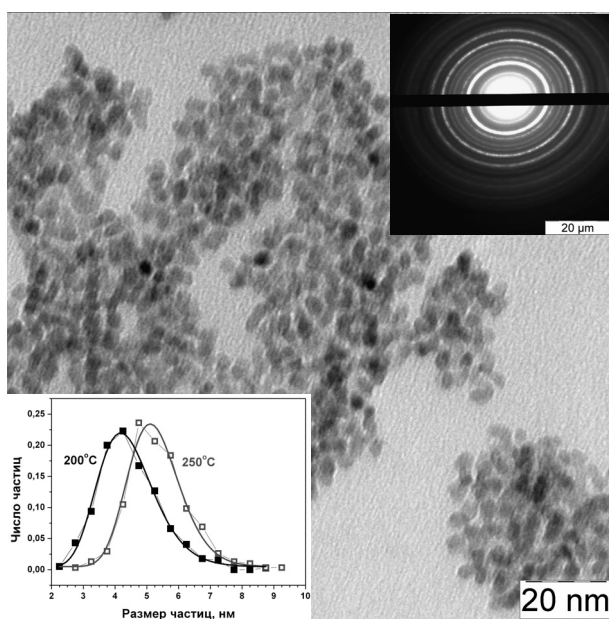


Рис. 18. Микрофотография, данные ЭД (температура синтеза 200°C, длительность – 1 ч) и распределения частиц In_2O_3 по размерам.

микроморфологию получаемых частиц (размер частиц увеличивается до 4.5 нм).

Из $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах были синтезированы коллоидные растворы In_2O_3 в неполярных растворителях (рис. 18). Было установлено, что варьирование температуры синтеза от 200 до 250°C, как и в случае с ZnO , позволяет изменять средний размер частиц от 4.4 до 5.2 нм.

Разработанный метод синтеза применим также для получения из неорганических солей коллоидных растворов CeO_2 , CoO , Mn_2O_3 , SnO_2 . Было установлено, что все синтезированные растворы характеризуются высокой агрегативной устойчивостью, в частности, при хранении в течение полугода не наблюдалось образования осадка, а для CeO_2 и ZnO не наблюдалось также существенного изменения ШЗЗ по данным оптической спектроскопии.

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что формирование коллоидных растворов оксидов металлов происходит лишь в определенном температурном диапазоне. Увеличение температуры выше 200–320°C (порог температуры зависит от природы катиона) приводит к образованию крупных агрегатов размером от 50 до 500 нм, имеющих фазовый состав,

аналогичный составу коллоидных частиц. При этом в агрегатах можно отчетливо выделить структурные элементы, соответствующие по диаметру индивидуальным коллоидным частицам оксидов металлов. Агрегаты наночастиц ряда оксидов металлов (CoO , CeO_2) имеют правильную сферическую форму (рис. 19), в то время как агрегаты ZnO , например, характеризуются тригональной или гексагональной огранкой.

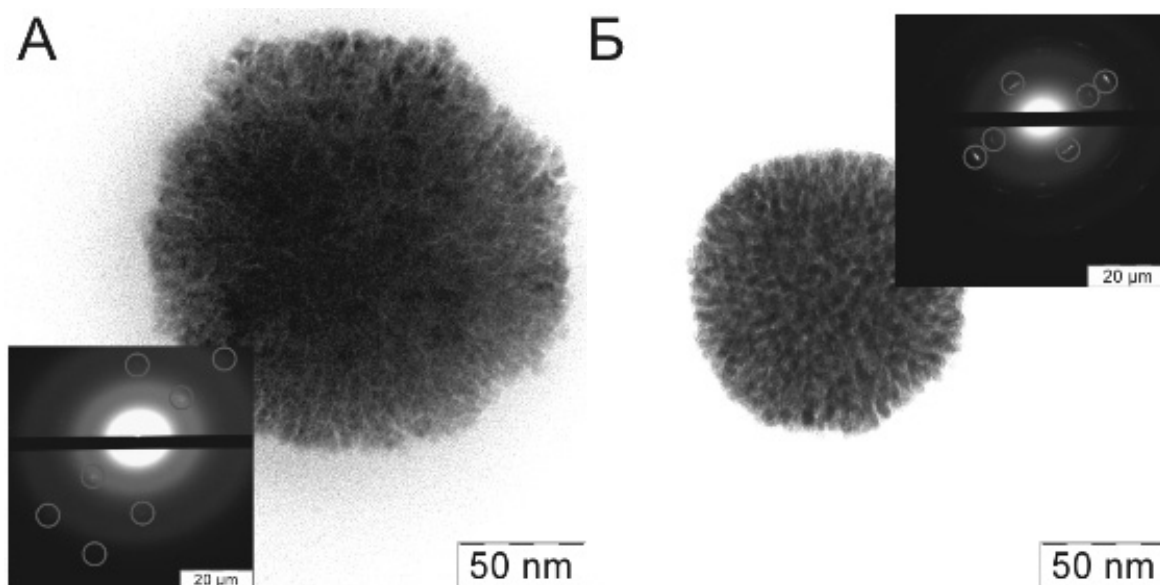


Рис. 19. ПЭМ микрофотографии и ЭД агрегатов CoO (а) и CeO₂ (б)

Детальный анализ единичных агрегатов методом дифракции электронов позволил установить, что они характеризуются точечной дифракцией при полном отсутствии кольцевой. Такая картина дифракции однозначно свидетельствует о взаимной ориентации исходных частиц при агрегации, при этом угловое уширение дифракционных максимумов свидетельствует о наличии незначительных различий в ориентации первичных частиц. Следует подчеркнуть, что представленные на рис. 19 точечные картины ЭД наблюдались при исследовании всех единичных агрегатов (в том числе и неправильной формы). Отметим, что рост агрегатов по механизму ориентированного присоединения, как правило, наблюдается только для агрегатов малого размера, образование же столь крупных (50–500 нм) квазимонокристаллических частиц ранее отмечалось лишь в единичных работах.

Предложенные нами методики синтеза, основанные на термолизе соединений металлов в высококипящих органических растворителях, обеспечивают возможность получения наночастиц оксидов металлов, равномерно распределенных в жидкой среде. Вместе с тем, для подавляющего большинства практических применений требуются твердофазные композитные материалы (пленки или объемные материалы) на основе наночастиц оксидов. Следует отметить, что введение наночастиц в композит помимо прочего позволяет кардинально решить проблему агрегативной устойчивости частиц и стабильности их характеристик.

В связи с этим полученные коллоидные растворы были использованы для создания композитов наночастицы/полимер. В качестве полимерных матриц использовали политетрафторэтилен (ПТФЭ) и полиэтилметакрилат (ПЭМА), в качестве наполнителей – оксиды цинка, железа и индия.

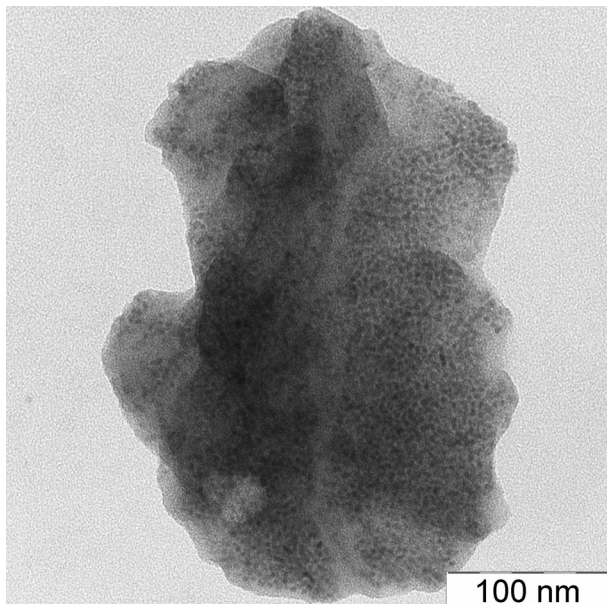


Рис. 20. Микрофотография композита ZnO/ПТФЭ.

Согласно данным ПЭМ, предложенная методика создания композитов $\text{MO}_x/\text{ПЭМА}$ действительно позволяет вводить оксиды металлов в полимерную матрицу, при этом распределение частиц по объему матрицы является достаточно равномерным. Вместе с тем, в объеме ПЭМА наночастицы MO_x агрегированы. Исследование ФЛ свойств полученных композитов ZnO/ПЭМА показало, что они близки ФЛ свойствам исходного коллоидного раствора (для композита $\lambda_{\text{max}}=554$ нм, для исходного раствора $\lambda_{\text{max}}=551$ нм).

За 6 месяцев хранения образца изменений в ФЛ свойствах композитов зафиксировано не было.

Поскольку использование полярных прекурсоров полимерных матриц (в частности, ЭМА) способствует агрегации оксидных наночастиц, окруженных неполярной оболочкой, при получении композитов ZnO/ПТФЭ была предварительно проведена замена растворителя в растворах теломеров ПТФЭ с ацетона на гептан. Как видно из рис. 20, полученные композиты характеризуются равномерным распределением частиц ОМ в матрице, причем агрегации частиц ZnO не наблюдается. Вне матрицы или на ее границе частицы ZnO отсутствуют, что свидетельствует о том, что наполнитель действительно находится внутри полимерной матрицы. Следует также отметить высокую степень заполнения синтезированных композитов. Как и в случае композитов ZnO/ПЭМА, внедрение частиц ZnO в полимерные матрицы не приводит к сколь-нибудь существенному изменению их ФЛ свойств, и полученные люминесцентные композиты характеризуются стабильностью ФЛ характеристик в течение длительного времени.

Цитируемая литература

1. Шариков Ф.Ю., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. // Докл. РАН. серия "Химия". 2006. Т. 410. С. 771-774.
2. Vayssieres L. // Adv. Mater. 2003. V. 5, N. 5. P. 464-466.
3. Byrappa K., Yoshimura M. Handbook of Hydrothermal Technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing. // N.Y.: William Andrew Publishing. 2000. 870 p.

ВЫВОДЫ

1. Выявлены механизмы формирования нанокристаллического ZnO из растворов солей и суспензий гидроксосоединений цинка в гидротермальных условиях. Установлен состав и температурные интервалы существования промежуточных гидроксосоединений цинка.
2. Определено влияние основных параметров гидротермальной и гидротермально-микроволнового синтеза (температуры, продолжительности, скорости нагрева) на микроморфологию и фотокаталитическую активность ZnO. Установлены условия синтеза высокоэффективных фотокатализаторов на основе оксида цинка с фотокаталитической активностью, превышающей на 60% активность промышленного фотокатализатора Degussa P25 на основе диоксида титана.
3. Систематически исследовано влияние дополнительных отжигов на микроморфологию, фотолюминесцентные свойства и фотокаталитическую активность порошков ZnO. Впервые установлена взаимосвязь между фотокаталитической активностью и фотолюминесцентными свойствами нанодисперсных порошков оксида цинка.
4. Разработан универсальный способ синтеза коллоидных растворов частиц оксидов металлов (ZnO, Fe₃O₄, Mn₂O₃, CoO, In₂O₃, SnO₂) в неполярных органических растворителях. Показано, что варьирование условий синтеза (температура, продолжительность, состав реакционной смеси) позволяет эффективно управлять микроморфологией синтезируемых частиц. Установлено, что при повышении температуры синтеза коллоидные частицы способны ориентированно срачиваться с образованием сферических агрегатов, характеризующихся точечной картиной дифракции.
5. Разработаны способы получения нанокомпозитов «ZnO/полиэтилметакрилат» и «ZnO/политетрафторэтилен», обладающих интенсивной фотолюминесценцией в видимой области спектра.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Шариков Ф.Ю., Шапоров А.С., Иванов В.К., Шариков Ю.В., Третьяков Ю.Д. Формирование высокодисперсных порошков ZnO в гидротермальных условиях // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. №12. С. 1947-1953.
2. Шапоров А.С., Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Третьяков Ю.Д. Гидротермальный синтез и фотокаталитическая активность высокодисперсных порошков ZnO // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. №10. С. 1621-1625.
3. Шапоров А.С., Закоржевский В.В., Полежаева О.С., Иванов В.К., Баранчиков А.Е. Быстрый микроволновой синтез оксида цинка в солевых матрицах // Альтернативная энергетика и экология. 2007. Т. 45. №1. С. 44-47.
4. Шапоров А.С., Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Третьяков Ю.Д. Гидротермально-микроволновой синтез оксида цинка и исследование его фотокаталитической активности // Неорган. материалы. 2007. Т. 42, №1, С. 38-43.
5. Ivanov V.K., Shaporev A.S., Sharikov F.Yu., Baranchikov A.Ye. Hydrothermal and microwave-assisted synthesis of nanocrystalline ZnO photocatalysts // Superlattices and Microstructures. 2007. V. 42, P. 421-424.
6. Шапоров А.С., Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д.. Механизм формирования ZnO в гидротермальных условиях из гидроксосоединений цинка с различной химической предысторией // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. №12. С. 1925-1931.
7. Шапоров А.С., Иванов В.К. Синтез оксида цинка методами «мягкой химии» с использованием МВ и УЗ воздействий // Сборник докладов II школы-конференции молодых ученых и студентов по химической синергетике. Москва, 27-28 июня 2005 г. С. 49.
8. Шапоров А.С., Иванов В.К. Механизм формирования нанодисперсных порошков ZnO с высокой фотокаталитической активностью из Zn(OH)₂ // Сборник тезисов VI школы-семинара «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения». Москва, 24-26 ноября 2006 г. С. 36.
9. Shaporev A.S., Sharikov F.Yu, Ivanov V.K, Polezhaeva O.S., Baranchikov A.Ye. Hydrothermal Synthesis of Nanodisperse ZnO Powders for Photocatalytic Applications // Book of Abstracts of Joint Meeting of 8-th International Symposium on Hydrothermal Reactions and 7-th International Conference on Solvothermal Reactions (ISHR ICSTR 2006). Sendai, Japan, August 5-9, 2006. P. 118.
10. Ivanov V.K., Shaporev A.S., Sharikov F.Yu., Baranchikov A.Ye. Hydrothermal and microwave-assisted synthesis of nanocrystalline ZnO photocatalysts // Book of abstracts of E-MRS IUMRS ICEM 2006 Spring Meeting. Nice, France, May 29 – June 2, 2006. V. K P-IV. P. 9.
11. Шапоров А.С., Закоржевский В.В., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. Микроволновой синтез в солевых матрицах ультрадисперсного оксида цинка с высокой фотокаталитической активностью // Сборник тезисов VI Международного семинара «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении». Астрахань, 22-25 ноября 2006 г. С. 56.
12. Шапоров А.С. Гидротермальный синтез и фотокаталитическая активность нанодисперсных порошков ZnO // Сборник тезисов XIII

международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва, 12-15 апреля 2006 г. Т. 4. С. 478.

13. Shaporev A.S., Sharikov F.Yu., Ivanov V.K., Polezhaeva O.S., Baranchikov A.Ye. Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Studies of ZnO Highly Dispersed Powders // Book of Abstracts of «Structural Chemistry of Partially Ordered Systems, Nanoparticles and Nanocomposites» Conference. Saint-Petersburg, Russia, June 27-29, 2006. P.119.

14. Shaporev A.S., Ivanov V.K., Baranchikov A.Ye. Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanodisperse Powders and Their Photocatalytic Activity // Book of Abstracts of The International Conference Molecular and Nanoscale Systems for Energy Conversion (MEC-2007). Moscow, Russia, October 1-3, 2007. P. 38.

15. Shaporev A.S., Ivanov V.K., Sharikov F.Yu., Churagulov B.R. The Mechanism of Hydrothermal Formation of Zinc Oxide from Zn(OH)₂ Aqueous Suspensions //Book of Abstracts of XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007). Suzdal, Russia, July 1-6, 2007. V. I. P. 3/S – 315.

16. Цзен Х., Шапоров А.С., Иванов В.К. Влияние параметров синтеза на фотокаталитическую активность порошков ZnO, полученных с использованием ГМТА // Сборник тезисов 6 Всероссийской школы-конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)». Воронеж, 14-20 октября 2007 г. С. 242.

17. Загоржевский В.В., Шапоров А.С. Микроволновой синтез оксида цинка в солевых матрицах // Сборник тезисов XIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва, 11-14 апреля 2007 г.

18. Шапоров А.С., Цзен Х., Иванов В.К. Зависимость микроморфологии и фотокаталитической активности порошков ZnO от условий синтеза из Zn(OH)₂ // Сборник тезисов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 23-28 сентября 2007 г. Т. 2. С. 1130.

19. Шапоров А.С., Иванов В.К., Елисеев А.А. Синтез наночастиц ZnO с крайне высокой относительной интенсивностью УФ-люминесценции // Сборник тезисов докладов симпозиума «Нанофотоника». Черноголовка, 18-22 сентября 2007 г. С. 170.

20. Шапоров А.С., Иванов В.К. Механизм формирования оксида цинка в гидротермальных условиях из гидроксо соединений цинка с различной химической предысторией // Материалы конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии». Томск, 23-25 мая 2007 г. С. 58.

21. Shaporev A.S., Ivanov V.K., Eliseev A.A. Monodisperse ZnO and ZnSe nanoparticles with extremely strong UV-photoluminescence // Book of Abstracts of E-MRS 2007 Fall Meeting. Warsaw, Poland, September 17-21, 2007. P. 31.

22. Шапоров А.С. Новый метод синтеза маслорастворимых наночастиц оксида цинка с использованием неорганического цинкового прекурсора // Сборник статей конференции «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии». Томск, 19-22 сентября 2008 г. Т. 2. С. 244.