

На правах рукописи

Вохминцев Кирилл Владимирович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ZnO И Bi_2O_3 И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Специальность 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы
(химия и химическая технология)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2015

Работа выполнена в лаборатории функциональной керамики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Трусова Елена Алексеевна
с.н.с. лаборатории функциональной
керамики ИМЕТ РАН

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Губин Сергей Павлович
заведующий лабораторией
химии наноматериалов
Института общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова РАН

доктор химических наук, профессор
Цодиков Марк Вениаминович,
заведующий лабораторией
каталитических нанотехнологий
Института нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО Московский
государственный университет
тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится «22» апреля 2015 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.05 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат разослан «___» _____ 2015 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета Д 212.204.05

Яровая О.В.

к.х.н., доцент

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Разработка подходов к направленному формированию наноструктур с заданными физико-химическими свойствами является основным направлением при создании технологий, позволяющих получать в больших количествах полупродукты для новых мелкозернистых керамических материалов для электроники, нанофотоники и фотокатализа. Этим обусловлена актуальность выполненной работы, которая заключается в исследовании закономерностей формирования в коллоидах наноструктур на основе ZnO и Bi_2O_3 с контролируемыми физико-химическими свойствами.

Цели работы

- Разработка на основе модифицированного золь-гель метода способа получения ультрадисперсных композитов на основе ZnO и 1-2 оксидов из следующего ряда: Bi_2O_3 , CeO_2 , Cr_2O_3 , CuO, NiO, Y_2O_3 , ZrO_2 .
- Исследование влияния мольного отношения реагентов, природы источника металла и режима прокаливания на фазовый состав, морфологию и физико-химические свойства разработанных нанокompозитов.
- Оптимизация условий синтеза ультрадисперсных композитов с заданными дисперсностью, фазовым составом и шириной запрещенной зоны на основе концепции инженерии запрещенной зоны и на основании установленных зависимостей в ряду «условия синтеза – структура – оптическая ширина запрещенной зоны».

Для достижения указанных целей в работе были решены следующие задачи: (1) предложен модифицированный золь-гель синтез ультрадисперсных порошков оксидов металлов с использованием низкомолекулярных структурообразующих - гексаметилентетрамина и ацетилаcetона (ГМТА и АсАс, соответственно); (2) разработанным методом получены ультрадисперсные и субмикронные порошки Bi_2O_3 , CeO_2 , Cr_2O_3 , CuO, NiO, Y_2O_3 , ZnO, ZrO_2 с размерами кристаллитов от 3 нм; (3) на примере порошков ZnO исследовано влияние количественных отношений золеобразователя и стабилизатора золя к источнику цинка на морфологию полученных ультрадисперсных частиц; (4) разработан подход к инженерии запрещенной зоны ZnO в составе нанокompозитов путем химического декорирования наночастиц ZnO; (5) проведено исследование физико-химических свойств полученных порошковых композиций с использованием: ПЭМ, рентгеновской дифракции, адсорбции-десорбции N_2 , УФ-Вид.-, КРС- и Фурье-ИК-спектроскопии.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем: (1) разработан золь-гель синтез ультрадисперсных порошков оксидов Zn, Bi, Ce, Cu, Cr, Ni, Y и Zr с использованием АсАс и ГМТА, в котором последнему отводится роль звена в структуре трехмерного геля-интермедиата; (2) установлено влияние состава реакционной смеси и условий синтеза на физико-химические свойства полученных оксидов; (3) разработанным методом синтезировано 64 ультрадисперсных порошка

индивидуальных оксидов и композитов на их основе, из них 26 нанокompозитов были синтезированы впервые; (4) на порошках Bi_2O_3 установлено проявление размерного эффекта, связанного с понижением температуры начала плавления для порошков, близких к наноструктурированным; (5) предложен метод химического декорирования на основе разработанного золь-гель синтеза, который позволяет получать не подверженные расслоению ультрадисперсные порошковые смеси с высокой химической гомогенностью; (6) разработанный метод является эффективным инструментом моделирования новых материалов в рамках концепции инженерии запрещенной зоны; (7) разработанным методом синтезирован ряд ультрадисперсных порошковых смесей, состоящих из наночастиц ZnO , декорированных 1-2 двумя оксидами из следующего ряда: Bi , Ce , Cr , Cu , Ni , Y и Zr ; (8) показано, что предложенный метод декорирования эффективен для моделирования запрещенной зоны путем формирования интерфейса на поверхности наночастиц ZnO , образованного допированными монослоями; (9) в случае наночастиц ZnO , декорированных оксидами Bi и Cr , сделано предположение о существовании примесного уровня внутри запрещенной зоны ZnO .

На защиту выносятся: (1) модифицированный золь-гель синтез ультрадисперсных порошков оксидов Bi (субмикронных), Ce , Cr , Cu , Ni , Y , Zn и Zr ; (2) влияние природы источника цинка и мольного отношения компонентов реакционной смеси на морфологию и свойства ультрадисперсного ZnO ; (3) способ химического декорирования наночастиц ZnO оксидами Bi , Ce , Cu , Cr , Ni , Y и Zr ; (4) результаты исследования декорированных частиц методами ИК-, УФ-Вид.- и КРС-спектроскопии; (5) модель формирования интерфейса на поверхности декорированных наночастиц ZnO .

Апробация работы. Полученные результаты доложены на VII-XI Российских ежегодных конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» ИМЕТ РАН, 2010-2014 гг., Москва, II и III Международных специализированных конференциях «КерамСиб, Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение», 2011 и 2012 гг., Nanomeeting-2011 и -2013, Минск, на конференции «Solid State Chemistry» (Прага) 2010 г., на III Международном форуме по нанотехнологиям «Роснанотех-2010» (Москва), на Международном керамическом конгрессе 2010 г. (Осака), на Международном форуме по функциональным материалам 2011 г. (Ю. Корея) и др.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН при поддержке Программы № 22 Президиума РАН и РФФИ: гранты №№ 09-08-00917_а, 12-08-31052_мол_а и 13-03-00350_а.

Публикации и личный вклад автора. Основное содержание работы изложено в 30 научных публикациях, 5 из которых опубликованы в журналах из списка ВАК и зарубежных рецензируемых журналах с IF более 2,2, и 2 - в международном сериальном издании (Scopus). Автором лично синтезированы все разработанные порошковые системы, он принимал участие в комплексном анализе результатов инструментального исследования полученных объектов, им сделано 13 устных сообщений на российских и международных научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 169 ссылок, и 7 приложений. Диссертация изложена на 182 страницах, включает 8 таблиц и 104 рисунка.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Е.А. Трусовой, заведующему лаборатории функциональной керамики ИМЕТ РАН д.ф.-м.н. Белоусову В.В., к.х.н. Е.В. Шелехову, С.В. Куцеву, С.В. Писареву, А.Н. Кириченко, С.С. Абрамчуку, д.х.н. Г.Н. Бондаренко за проведение инструментального анализа синтезированных систем и аспирантам лаборатории функциональной керамики ИМЕТ РАН А.А. Хрущёвой и К.В. Коцаревой за каждодневную товарищескую поддержку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В Главе 1 представлен аналитический обзор литературы по синтезу нанокompозитов на основе ZnO и Bi_2O_3 . Рассмотрены гидротермальный, микроэмульсионный, золь-гель и механохимический методы синтеза наночастиц ZnO, Bi_2O_3 и композитов на их основе, а также процессы кристаллизации и роста наночастиц в ходе синтеза. Проанализированы зависимости между составом реакционной смеси, условиями синтеза, структурой и свойствами нанокompозитов. Основное внимание уделено процессам декорирования и формированию интерфейса на поверхности наночастиц ZnO, а также влиянию различных оксидов на его оптическую ширину запрещенной зоны. На основании результатов анализа публикаций обоснована постановка задачи, сформулированы актуальность и цели исследования.

В Главе 2 описаны синтезы нанопорошков оксидов Bi, Ce, Cu, Cr, Ni, Y, Zn и Zr. Представлены данные об использованных в ходе работы инструментальных методах исследования: рентгеновская дифракция, ПЭМ, СЭМ, адсорбция-десорбция N_2 , ИК- и УФ-Вид., КРС-спектроскопия, а так же технические характеристики использованных аналитических приборов. Расчет среднего размера нанокристаллов (≤ 80 нм) был выполнен с использованием метода Ритвельда. Для расчета оптической ширины запрещенной зоны ZnO, чистого и в составе композитов, использовали метод J. Tauc (Tauc plot method).

Синтез ультрадисперсных порошков начинали с приготовления водного раствора соли металла (солей, в случае композитов) при перемешивании (600 об/мин.) и подогреве (60-70°C). После добавления AsAc для золеобразования и структуробразующего агента процесс проводили при температуре 85-90°C. Затем реакционную смесь упаривали при 93-95°C и перемешивании до образования геля. Полученный гель переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку при 500 или 550°C на воздухе. Для получения декорированных порошковых систем приготавливали взвесь прокаленного порошка ZnO (500°C) в соответствующем водном растворе соли/солей, и далее синтез проводили аналогично получению отдельных порошков.

В Главе 3 представлено обсуждение особенностей разработанного модифицированного золь-гель синтеза чистых и композитных оксидных нанопорошков и исследование полученных композитов

методами КРС-, ИК-, УФ-Вид.-спектроскопии, сформулирована гипотеза о наличии интерфейса на поверхности наночастиц ZnO, состав которого определяет оптическую ширину запрещенной зоны.

Синтез нанопорошков оксидов Bi, Ce, Cu, Cr, Ni, Y, Zn и Zr

Для синтеза ультрадисперсных порошков оксидов металлов нами был разработан модифицированный золь-гель метод, в основу которого, в отличие от традиционной золь-гель технологии, положено использование низкомолекулярных органических соединений для получения золя и его стабилизации (ГМТА или N,N-диметилоктиламин, ДМОА). Использование низкомолекулярных соединений дает ряд преимуществ: экологическая приемлемость процесса при технологическом воплощении, отсутствие необходимости в использовании особых условий при работе с ними, возможность более тонкого регулирования структуры коллоидной системы.

Процесс получения нанопорошков состоял из четырех этапов: первый - приготовление растворов солей соответствующих металлов, второй – золеобразование, которое достигалось добавлением AcAc, ГМТА или ДМОА в качестве стабилизаторов золя. При получении композитов использовали моноэтаноламин (МЭА), который выполнял роль и золеобразователя, и стабилизатора золя. Третий и четвертый этапы - это упаривание золя до образования геля и прокаливание последнего при 500 или 550°C. В результате – получали ультрадисперсный порошок оксида металла или композита.

Синтез порошков ZnO

На примере синтеза нанопорошков ZnO продемонстрирована гибкость разработанного золь-гель метода. Анализ Таблицы 1 показывает, что варьируя величины мольного отношения ГМТА, ДМОА и AcAc к цинку в реакционной смеси, можно контролировать фазовую чистоту (вюрцит) и дисперсность ZnO. Влияние природы источника металла на морфологию ZnO хорошо показывают исследования порошков с помощью ПЭМ (Рис. 1). При использовании ацетата получены наностержни с длиной 2-3 мкм и толщиной 25-30 нм (Рис. 1а). При использовании сульфата получен многофазный порошок, состоявший из смеси полисульфатов и ZnO (по данным рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии) (Рис. 1б). При использовании пальмитата или нитрата размер кристаллитов ZnO составлял до 100 и 25-35 нм (при различных величинах мольных отношений стабилизатор/Zn и AcAc/Zn), соответственно (Рис. 1в и 1г).

Исследование влияния характера стабилизатора золя на морфологию ZnO проведено на примере нитрата цинка в качестве исходного (Таблица 1). Сравнение порошков ZnO, полученных из нитрата и ДМОА или ГМТА, показало, что в первом случае при мольном отношении ДМОА/Zn, равном 1,5 (образец № 13, Таблица 1), по данным ПЭМ, размер кристаллитов составлял >1000 нм. При использовании мольного отношения ГМТА/Zn, равного 1 и 2 (образцы №№ 2 и 4, Таблица 1), по данным рентгеновской дифракции, средний размер кристаллитов ZnO не превышал 27 нм, и это соответствовало данным ПЭМ. Во всем исследованном интервале величин мольных отношений стабилизатор/Zn и AcAc/Zn использование ГМТА позволяло в 30 раз повысить дисперсность порошков ZnO (ср. образцы №№ 1-12, Таблица 1).

Таблица № 1. Условия синтезов, фазовый состав и средний размер кристаллитов ZnO

(по данным рентгеновской дифракции).

№№	Исходные соли	Стабилизаторы золя	Мольные отношения		Средний размер кристаллитов ZnO, нм	Фазовый состав продукта, мас.%
			Стабилизатор/Zn	AcAc/Zn		
1	Zn(NO ₃) ₂	ГМТА	1	1	29	ZnO - 100
2	Zn(NO ₃) ₂	ГМТА	1	2	24	ZnO - 100
3	Zn(NO ₃) ₂	ГМТА	2	1	32	ZnO - 100
4	Zn(NO ₃) ₂	ГМТА	2	2	27	ZnO - 100
5	Zn(NO ₃) ₂	ГМТА	3	1	26	ZnO - 100
6	Zn(NO ₃) ₂	ГМТА	3	2	25	ZnO - 100
7	(CH ₃ COO) ₂ Zn	ГМТА	1	1	90-110*	ZnO-100
8	(CH ₃ COO) ₂ Zn	ГМТА	1	2	90-110*	ZnO - 100
9	(CH ₃ COO) ₂ Zn	ГМТА	2	1	47	ZnO - 100
10	(CH ₃ COO) ₂ Zn	ГМТА	2	2	62	ZnO - 100
11	(CH ₃ COO) ₂ Zn	ГМТА	3	1	31	ZnO - 100
12	(CH ₃ COO) ₂ Zn	ГМТА	3	2	41	ZnO - 100
13	Zn(NO ₃) ₂	ДМОА	1,5	2	>1000*	ZnO - 100
14	ZnSO ₄	ДМОА	1,5	2	20	ZnO - 30 Zn ₃ O(SO ₄) ₂ - 70
15	(C ₁₆ H ₃₁ O ₂) ₂ Zn	ДМОА	1,5	2	100	ZnO - 100
16	(CH ₃ COO) ₂ Zn	ДМОА	1,5	2	36	ZnO - 100

*по данным ПЭМ

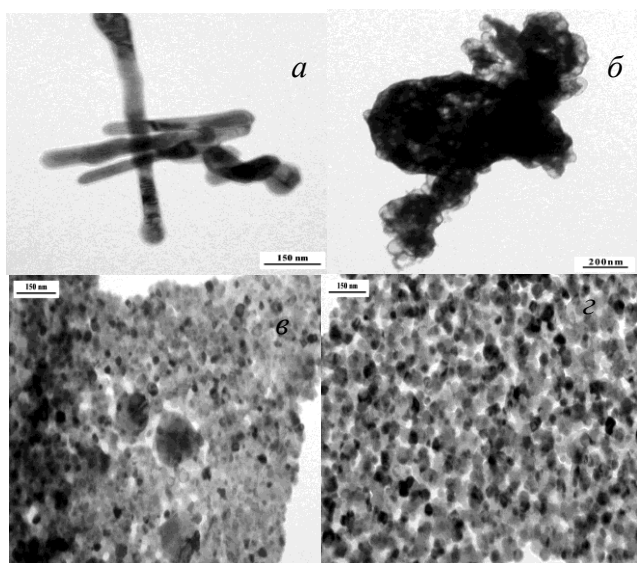


Рис. 1. Микрофотографии (ПЭМ) порошков ZnO, полученных из ацетата (а), сульфата (б), пальмитата (в) и нитрата (г) цинка

Влияние величины мольного отношения ГМТА/Zn и AcAc/Zn на дисперсность ZnO было исследовано на примере порошков, полученных из нитрата (образцы №№ 1-6, Таблица 1) и ацетата цинка (образцы №№ 7-12, Таблица 1). В случае порошков, полученных из нитрата, варьирование величин этих отношений в пределах 1-3 приводило к получению наночастиц ZnO с размерами 20-40 нм. При этом оптимальным для получения наиболее высокодисперсного порошка (средний размер - 24 нм) следует считать сочетание величин отношений ГМТА/Zn и AcAc/Zn, равных 1 и 2, соответственно. И, наоборот, использование сочетания величин мольных отношений ГМТА/Zn и AcAc/Zn, равных 2

и 1, соответственно, приводит к формированию более крупных кристаллитов ZnO – со средним размером 32 нм. По-видимому, в случае образца № 2, в синтезе которого отношение AcAc/Zn соответствовало 2/1, происходило формирование наиболее мелких частиц ацетилацетоната цинка, стабилизацию которых успешно обеспечивал ГМТА.

При использовании в качестве исходного ацетата получали порошок ZnO с размером кристаллитов от 40 до 110 нм. При отношении ГМТА/Zn = 1 величина отношения AcAc/Zn не оказывала влияния на дисперсность, но при увеличении отношения ГМТА/Zn до 2 или 3 наблюдали общее снижение дисперсности. По-видимому, это связано с более эффективной стабилизацией золя и геля за счет формирования на поверхности частиц золя потенциального барьера большей величины при увеличении количества ГМТА.

Исследование влияния температуры и продолжительности термообработки в интервале 200-700°C показало, что при 500°C завершалось формирование кристаллической структуры ZnO без коллапса и потери первоначальной мезопористости. Дальнейшее повышение температуры и выдерживание образца при 700°C в течение 1 ч приводило к оплавлению поверхности частиц, по-видимому, вследствие понижения температуры плавления поверхностных монослоев нанокристаллитов ZnO по сравнению с температурой плавления блочного материала.

Синтез высокодисперсных порошков Bi_2O_3

Вторым важным составляющим разработанных композитов является Bi_2O_3 . Показано, что, варьируя мольные отношения ГМТА/ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и AcAc/ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в реакционной смеси в пределах от 1 до 3, можно регулировать фазовую чистоту $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Таблица 2). При этом не удалось синтезировать частицы с размерами меньше 280 нм, по данным ПЭМ.

Анализ данных ПЭМ показывает, что порошок №1 состоял из отдельных гранул с планарными гранями (Рис. 2а), размер которых составлял 280-300 нм, при этом в остальных порошках наблюдались микрогранулы, состоявшие из спекшихся частиц (Рис. 2б-е). Следует отметить некоторое уменьшение размеров кристаллитов, соединенных в “цепи”, появление которых можно объяснить понижением температуры начала плавления кристаллитов Bi_2O_3 , затрагивающего только их поверхностные монослои. В результате наблюдается сплавление отдельных частиц, на поверхности которых формируются тонкие слои жидкости подобно описанным в модели К.-J. Hanszen для наночастиц. Температура плавления объемного Bi_2O_3 , как известно, составляет 835°C, в нашем синтезе температура термообработки не превышала 550°C. Таким образом, на порошках Bi_2O_3 с размерами кристаллитов менее 300 нм наблюдается понижение температуры предплавления, сравнимое с размерным эффектом. По данным абсорбции-десорбции N_2 , в оплавленных порошках Bi_2O_3 практически отсутствовала открытая микро-мезопористость, что, по-видимому, являлось результатом закрытия микро- и мезопор при спекании приповерхностных монослоев в ходе термообработки.

Таблица 2. Мольные отношения ГМТА/ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и АсАс/ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в реакционной смеси и фазовый состав порошков Bi_2O_3 .

№№	Мольные отношения		Фазовый состав порошков, мас. %
	ГМТА/ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	АсАс/ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	
1	1	1	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ – 90, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ – 10
2	1	2	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ – 100
3	1	3	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ – 100
4	2	1	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ – 60, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ – 15, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ – 25
5	2	2	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ – 62, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ – 17, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ – 21
6	2	3	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ – 100
7	3	1	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ – 100
8	1,5	2	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ – 100

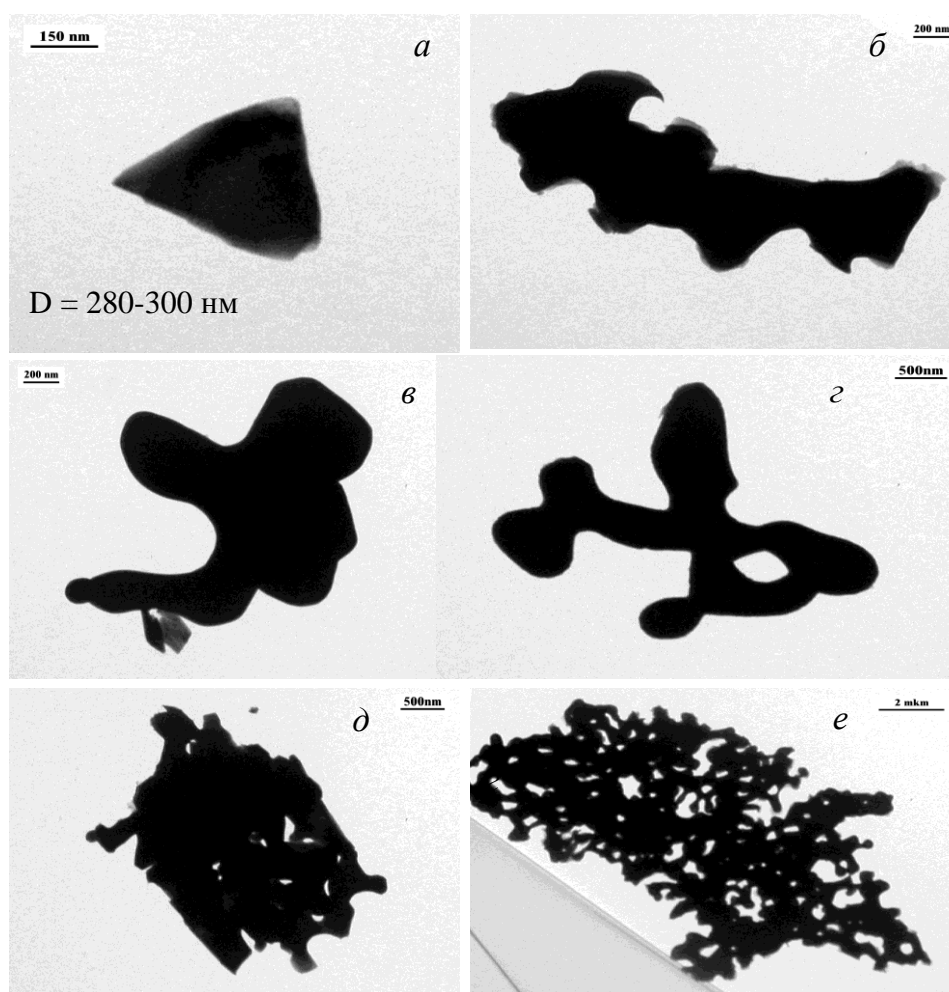


Рис. 2. Микрофотографии (ПЭМ) порошков Bi_2O_3 (Таблица 2): №1 (а), №2 (б), №3 (в), №4 (г), №5 (д), №8 (е)

Порошки оксидов Се, Сu, Ni, Y, Zr

Получены порошки оксидов Се, Сu, Ni, Y, Zr, которые относились к ультрадисперсным или были близки к ним по размерам (Таблица 3). По данным рентгеновской дифракции, все порошки были однофазными за исключением оксида никеля, который содержал примесь Ni^0 .

Таблица 3. Фазовый состав и средний размер кристаллитов (D) полученных порошков оксидов металлов

(по данным рентгеновской дифракции, * по данным ПЭМ)

Порошок	Фазовый состав, мас. %	D, нм (ПЭМ)
CeO ₂	100	8±1
CuO	100	110-130*
NiO	Ni ⁰ (14) NiO (86)	100-110* 41±5
Y ₂ O ₃	100	6±1
ZrO ₂	100	8±1

Синтез нанопорошков Cr₂O₃

Анализ данных Таблицы 4 показывает, что величины мольных отношений реагентов ГМТА/Сг и АсАс/Сг не влияют на фазовую чистоту полученных порошков Cr₂O₃. При этом дисперсность, как выяснилось, можно регулировать в широком интервале (40-90 нм). Наибольший размер кристаллитов был получен при ГМТА/Сг=1 и АсАс/Сг=2, наименьший - при отношениях ГМТА/Сг=2 и АсАс/Сг=3, при этом доля микродеформаций не превышала 0,11%.

Таблица 4. Состав реакционной смеси и данные рентгеновской дифракции для однофазных нанопорошков Cr₂O₃, полученных из нитрата хрома. D - размер кристаллитов (±7%), e - доля микродеформаций

№№	Мольные отношения		D, нм	e, %
	ГМТА/Сг	АсАс/Сг		
1	1	1	74	0,04
2	1	2	84	0,08
3	1	3	58	0,11
4	2	1	47	0,06
5	2	2	77	0,05
6	2	3	41	0,06
7	3	1	44	0,04
8	3	2	82	0,04
9	3	3	53	0,05

Синтез порошков твердых растворов Ce_xZr_{1-x}O₂ и Y_xZr_{1-x}O₂

Разработан способ синтеза ультрадисперсных порошков твердых растворов на основе ZrO₂ с брутто формулами Ce_xZr_{1-x}O₂ (x = 0,25, 0,37, 0,5, 0,75) и Y_xZr_{1-x}O₂ (x=0,25, 0,5, 0,75), и проведено сравнение их фазового состава и морфологии с чистым ZrO₂, полученным в тех же условиях (Таблица 5). Показано, что все порошки полученных твердых растворов относились к ультрадисперсным и являлись однофазными.

По данным рентгеновской дифракции, фаза Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂ имела структуру тетрагонального ZrO₂ tP6, хотя, по данным [1], она должна иметь структуру CeO₂ (cF12). По-видимому, часть церия не вошла в решетку ZrO₂, но из-за высокой дисперсности и близкого расположения рефлексов фаз ZrO₂ (tP6) и CeO₂ (cF12) их дифференцировать не удалось.

Порошки Y_xZr_{1-x}O₂ имели кубическую сингонию (флюорит). Средний размер их кристаллитов составлял 3-6 нм в зависимости от содержания ионов Y³⁺ в кристаллической решетке. При увеличении x с 0,25 до 0,50 размер кристаллитов уменьшался вдвое – с 6 до 3 нм, однако, дальнейшее увеличение

содержания иттрия в твердом растворе не вызывало заметных изменений морфологических характеристик (Таблица 5).

Таблица 5. Фазовый состав и средний размер кристаллитов твердых растворов (D)
(по данным рентгеновской дифракции).

№№	Фазовый состав	D, нм	Доля микродеформаций, %
1	ZrO ₂	7	0,56
2	Y _{0,25} Zr _{0,75} O ₂	6	0,93
3	Y _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	3	1,49
4	Y _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	3	1,51
5	Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂	10	0,89
6	Ce _{0,37} Zr _{0,63} O ₂	9	1,08
7	Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	7	1,63
8	Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	7	1,04

**Формирование двойного электрического слоя на поверхности частиц
металл-содержащего золя**

В качестве стабилизатора металл-содержащих золь использовали ГМТА. Нами предложена схема, объясняющая механизм стабилизации золя в ходе синтеза порошков оксидов металлов при использовании для золеобразования АсАс (Рис. 3). По-видимому, ГМТА выполняет следующие функции контроля над процессом самоорганизации: стабилизация золя происходит путем образования на поверхности зародышей золя двойного электрического слоя (1) и ограничение дальнейшего роста частиц (2).

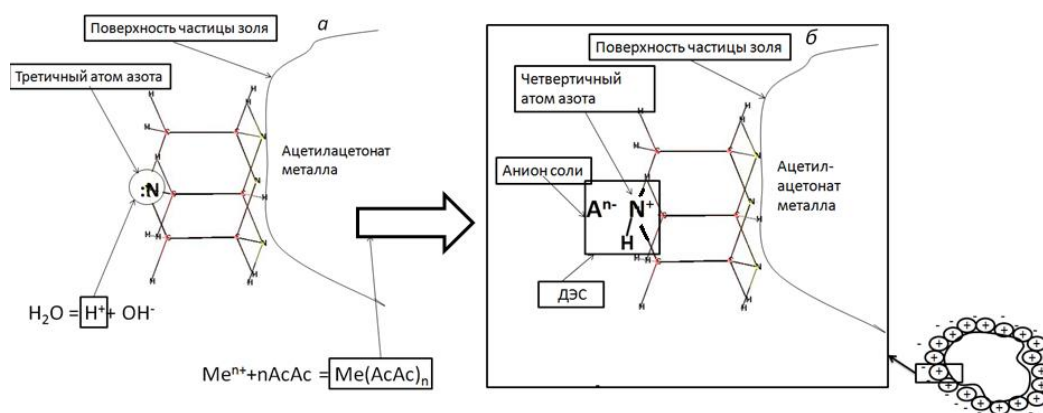


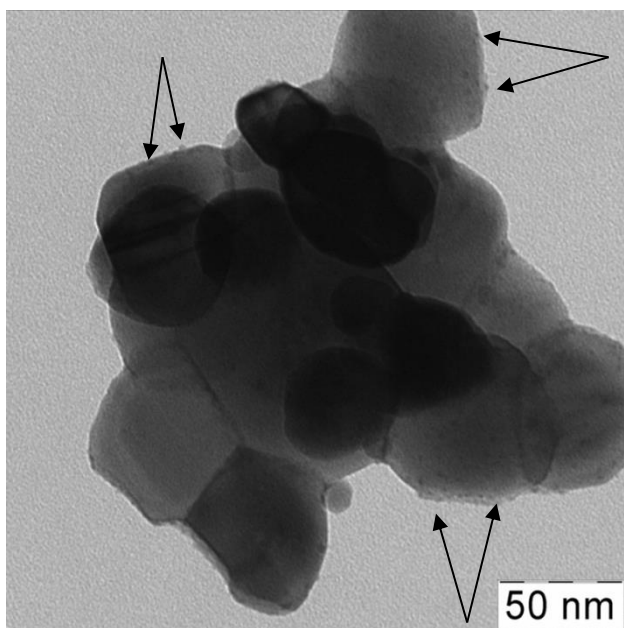
Рис. 3. Схема формирования двойного электрического слоя с участием ГМТА и АсАс на поверхности частиц металл-содержащего золя в водной среде.

Образование двойного электрического слоя проходит в два этапа. Первый включает адсорбцию ГМТА на поверхности частиц золя и взаимодействие протона с третичным атомом азота в ГМТА (Рис. 3а). В результате поверхность частиц становится положительно заряженной. На втором этапе реализуется взаимодействие анионов соли с четвертичным атомом азота в протонированном ГМТА (Рис. 3б) с образованием двойного электрического слоя. Он создает высокий потенциальный барьер на поверхности частиц золя, препятствуя их агрегации. Таким образом, реализуется стабилизирующая функция ГМТА.

Получение наночастиц ZnO, декорированных 1-2 оксидами металлов

Как известно, при получении ультрадисперсных порошковых смесей достижение их химической гомогенности является трудно преодолимой проблемой. Для ее решения в ходе работы предложена концепция химического декорирования наночастиц ZnO вторым и третьим оксидами металлов. На порошок ZnO со средним размером кристаллитов 32 нм наносили 1-2 оксида из следующего ряда: Bi_2O_3 , CeO_2 , Cr_2O_3 , CuO , NiO , Y_2O_3 и ZrO_2 . В случае тройных систем одним из двух декорирующих оксидов всегда являлся Bi_2O_3 , и такая двойная система была взята за основу (Рис. 4); она имела следующий фазовый состав: $\text{ZnO} - 83$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 - 14$ и $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58} - 3$ мас. %.

В основу способа декорирования был положен разработанный и описанный выше модифицированный золь-гель метод. В качестве источников металлов использовали нитраты Bi, Ce, Cr, Cu, Ni, Y, Zr, и в качестве образователя и стабилизатора золя – МЭА. Золь наносили на порошок прокаленного при 500°C ZnO при перемешивании, упаривали при 95°C и затем прокаливали при 550°C по стандартному графику. В случае тройных систем нанесение проводили из смешанного золя, приготовленного по описанной выше методике. В Таблице 6 представлены данные рентгеновской дифракции для двойных и тройных декорированных систем на основе ZnO. В ней приведены фазовый состав и дисперсность полученных композитов, что позволяет провести сравнение распределения



металлов между фазами в бинарных и тройных системах и установить влияние поверхности ZnO на формирование структуры оксидов второго и третьего металлов при использовании смешанного золя. По данным рентгеновской дифракции, все декорированные системы были хорошо окристаллизованы и имели очень низкие доли микродеформаций.

Рис. 4. Микрофотография (ПЭМ) порошка, состоящего из наночастиц ZnO, декорированных 3 мол. % Bi_2O_3 (показаны стрелками).

Исследование синтезированных композитов спектральными методами

Для исследования характера взаимодействия между декорирующими частицами и поверхностью ZnO и доказательства факта химического декорирования полученные порошки были исследованы методом ИК-спектроскопии. На Рис. 5 представлены ИК-спектры ZnO, декорированного Bi_2O_3 , NiO и одновременно обоими оксидами. В области, где следует ожидать полос от обертонов колебательных частот связей Zn-O, $800-1100\text{ см}^{-1}$, прослеживается влияние на связь Zn-O оксидов висмута и никеля в случае тройной системы

Таблица 6. Результаты рентгеновской дифракции для 2х- и 3х-компонентных декорированных систем на основе ZnO

D – средний размер кристаллитов ($\pm 7\%$), рассчитанный методом Ритвельда, e – доля микродеформаций.

ZnO, Bi₂O₃, CeO₂									
Фаза	1. ZnO-Bi ₂ O ₃ -CeO ₂			2. ZnO-CeO ₂			3. Bi ₂ O ₃ -CeO ₂		
	мас. %	D, нм	e, %	мас. %	D, нм	e, %	мас. %	D, нм	e, %
ZnO	84	75	0,09	95	50	-	-	-	-
β -Bi ₂ O ₃	9	71	0,12	-	-	-	61	<150*	0,12
BiO _{2-x}	7	9	0,5	-	-	-	39	9	0,08
CeO ₂	-	-	-	5	5	-	-	-	-
ZnO, Bi₂O₃, Cr₂O₃									
Фаза	4. ZnO-Bi ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃			5. ZnO-Cr ₂ O ₃			6. Bi ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃		
	мас. %	D, нм	e, %	мас. %	D, нм	e, %	мас. %	D, нм	e, %
ZnO	81	60	0,1	93	41	-	-	-	-
ZnCr ₂ O ₄	-	-	-	7	5	-	-	-	-
Bi ₆ Cr ₂ O ₁₅	12	42	-	-	-	-	24	42	0,16
Bi ₁₄ CrO ₂₄	7	28	-	-	-	-	-	-	-
Bi ₁₃ Cr ₅ O ₃₄	-	-	-	-	-	-	76	56	0,12
ZnO, Bi₂O₃, CuO									
Фаза	7. ZnO-Bi ₂ O ₃ -CuO			8. ZnO-CuO			9. Bi ₂ O ₃ -CuO		
	мас. %	D, нм	e, %	мас. %	D, нм	e, %	мас. %	D, нм	e, %
ZnO	85	60	-	98	45	-	-	-	-
α -Bi ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	76	<200*	0,06
β -Bi ₂ O ₃	11	<200*	-	-	-	-	2	<200*	-
Bi ₂ CuO ₄	4	<200*	-	-	-	-	22	<200*	0,12
CuO	-	-	-	2	40	-	-	-	-
ZnO, Bi₂O₃, ZrO₂									
Фаза	10. ZnO-Bi ₂ O ₃ -ZrO ₂			11. ZnO-ZrO ₂			12. Bi ₂ O ₃ -ZrO ₂		
	мас. %	D, нм	e, %	мас. %	D, нм	e, %	мас. %	D, нм	e, %
ZnO	84	60	-	100	55	-	-	-	-
β -Bi ₂ O ₃	7	85	0,03	-	-	-	-	-	-
BiO _{2-x}	7	13	0,79	-	-	-	-	-	26
ZrO ₂	2	50	-	-	-	-	74	-	40
(Bi,Zr)O _{2-x}	-	-	-	-	-	-	80	-	-
ZnO, Bi₂O₃, Y₂O₃									
Фаза	13. ZnO-Bi ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃			14. ZnO-Y ₂ O ₃			15. Bi ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃		
	мас. %	D, нм	e, %	мас. %	D, нм	e, %	мас. %	D, нм	e, %
ZnO	83	43	0,11	97	45	-	-	-	-
β -Bi ₂ O ₃	10	11	0,03	-	-	-	-	-	-
Bi ₂ YO ₆	4	37	0,37	-	-	-	-	-	-
Y ₂ O ₃	3	12	-	3	5	-	-	-	-
(Bi _{0,73} Y _{0,27}) ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	52	-	-
(Bi _{0,6} Y _{0,4}) ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	48	-	-
ZnO, Bi₂O₃, NiO									
Фаза	16. ZnO-Bi ₂ O ₃ -NiO			17. ZnO-NiO			18. Bi ₂ O ₃ -NiO		
	мас. %	D, нм	e, %	мас. %	D, нм	e, %	мас. %	D, нм	e, %
ZnO	82	65	0,11	96	48	0,08	-	-	-
β -Bi ₂ O ₃	16	<5	0,09	-	-	-	-	-	-
α -Bi ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	95	<200*	0,09
NiO	2	28	-	4	6	-	5	51	-

* по данным ПЭМ

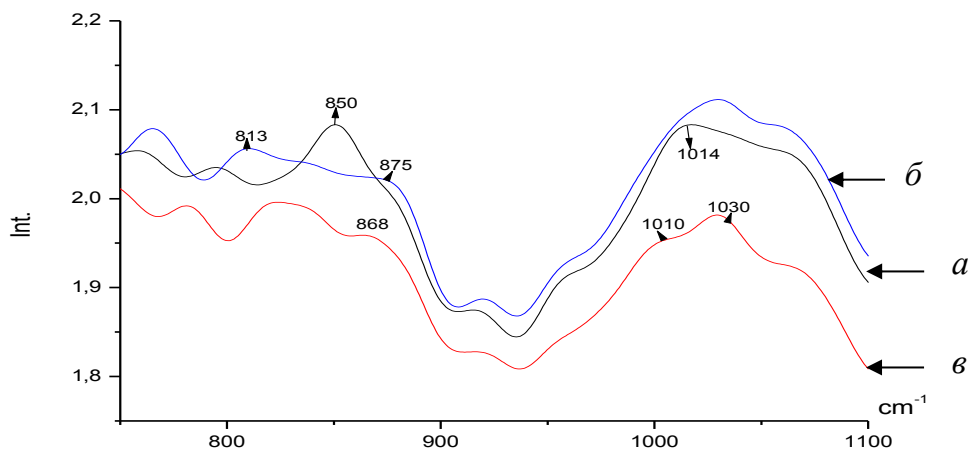


Рис. 5. Фурье-ИК-спектры декорированных систем: ZnO-Bi₂O₃ (а), ZnO-NiO (б) и ZnO-Bi₂O₃-NiO (в).

В образце ZnO, декорированного Bi₂O₃ (Рис. 5, спектр а), в этой области проявляются две полосы 850 и 1014 см⁻¹, присутствие NiO (Рис. 5, спектр б) приводит к проявлению трех полос от связей Zn-O: 813, 875 и 1030 см⁻¹. В спектре тройного композита (Рис. 5, спектр в) наблюдаются четыре полосы: 868, широкая 820-838, 1010 и 1030 см⁻¹, т.е. полосы, характерные как для ZnO, декорированного NiO, так и для ZnO, декорированного Bi₂O₃. При этом спектр тройной системы не является простым наложением спектров образцов двойных систем. В нем практически все полосы сдвинуты, что указывает на существование взаимодействия структурных элементов всех трех оксидов. Это является доказательством химической природы взаимодействия между поверхностью ZnO и декорирующими добавками и, как следствие, формирования интерфейсного слоя на поверхности наночастиц ZnO, который не проявляется в картине рентгеновской дифракции.

Для установления влияния, которое оказывает химическое декорирование на физико-химические свойства ультрадисперсных порошков было проведено их исследование методами УФ- и КРС-спектроскопии. На основании данных УФ-спектроскопического исследования (пропускание) для ZnO в составе полученных композитов был проведен оценочный расчет оптической ширины запрещенной зоны по методу J. Таус. Решая уравнение (1), мы использовали линейную экстраполяцию (МНК) к нулевому поглощению, в результате которой на оси абсцисс получали эту величину (Рис. 6). Полученные результаты представлены в Таблице 7. Прежде всего, следует отметить размерный эффект, который наблюдали при переходе от объемного ZnO к наноструктурированному. Было установлено, что оптическая ширина запрещенной зоны ZnO при этом уменьшается с 3,36 до 3,06 эВ.

Комплексный анализ данных Таблицы 7 показывает, что декорирование наночастиц ZnO 1-2 оксидами металлов из ряда Bi, Ce, Cr, Cu, Ni, Y и Zr оказывает существенное влияние на оптическую ширину запрещенной зоны ZnO. Мы наблюдали влияние декорирующих добавок в количестве 2-5

мол.%, которое сказывалось на величине ширины запрещенной зоны как в сторону ее уменьшения, так и увеличения по сравнению с исходным нанопорошком ZnO.

Как показывает анализ Таблицы 7, в условиях эксперимента было зафиксировано изменение оптической ширины запрещенной зоны ZnO в составе двух- и трехкомпонентных систем в пределах от 2,81 до 3,15 эВ. Показано, что путем комбинации состава наночастиц компонентов оптическую ширину запрещенной зоны можно не только уменьшать, но и увеличивать по сравнению с шириной запрещенной зоны чистого наноразмерного ZnO. Из Таблицы 7 видно, что добавка CuO практически не сказывается на ширине запрещенной зоны ZnO, тогда как добавка Bi₂O₃ вызывает ее уменьшение. Однако при сочетании этих оксидов в декорированной системе ширина запрещенной зоны ZnO оказалась больше, чем для чистого, и составила 3,15 эВ. Особого внимания заслуживает композит ZnO-Bi₂O₃-Cr₂O₃, в составе которого ZnO приобретает структурированную запрещенную зону. Это проявляется в появлении примесного уровня (2,33 эВ) внутри запрещенной зоны, ширина которой составляет 3,02 эВ. Сравнение УФ-спектров поглощения показывает,

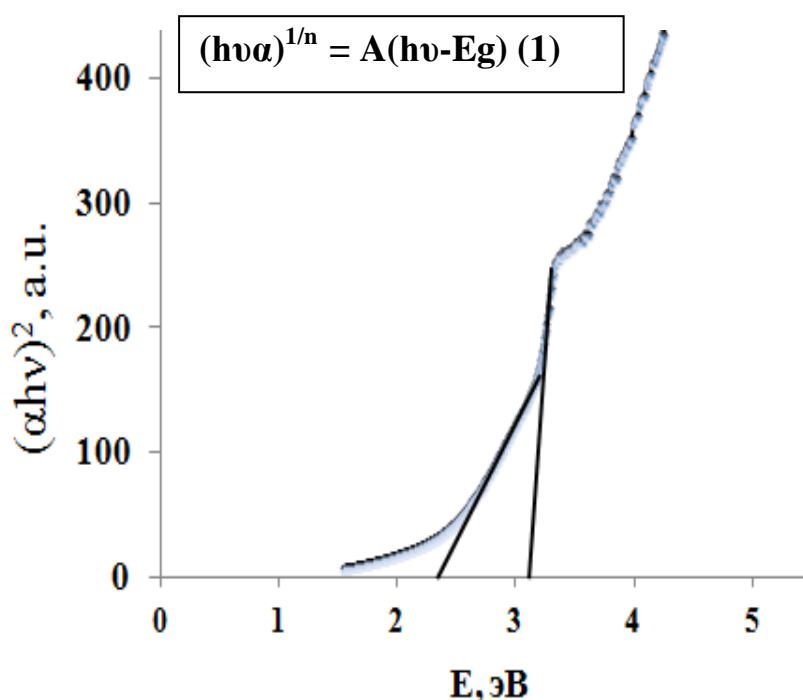


Рис. 6. Определение ширины запрещенной зоны ZnO в композите ZnO-Bi₂O₃-Cr₂O₃ по методу J. Таус.

что в тройной системе происходит формирование новых структур. По данным рентгеновской дифракции, Bi и Cr образуют две фазы хроматов Bi₆Cr₂O₁₅ и Bi₁₄CrO₂₄ (12/7, мас.%) (Таблица 6), обладающих, как известно, высокой кислород-ионной проводимостью благодаря наличию в системе связей Bi-O-Cr. Анализ кривых, построенных в соответствии с расчетом по методу J. Таус, показывает наличие двух линейных участков, соответствующих двум уровням энергии поглощения фотона: 2,33 и 3,02 эВ (Рис. 8).

Для объяснения наблюдаемого эффекта полученные композиты были изучены методом КРС-спектроскопии. Видно, что спектр декорированной системы ZnO-Bi₂O₃-Cr₂O₃ содержит ту же полосу, что и спектр Bi-Cr-оксидной системы (Рис. 7а). Детальное рассмотрение области 810-850 см⁻¹ показывает (Рис. 7б), что в случае тройной системы наблюдается расщепление пика, и это свидетельствует об изменении симметрии связи Cr-O-Bi и формировании дополнительных колебательных уровней. Установленный факт можно рассматривать как доказательство формирования интерфейса между поверхностью наночастиц ZnO и декорирующими добавками оксидов Bi₂O₃ и Cr₂O₃,

которые изменяют ближний порядок связи в ZnO, что приводит к изменению ширины запрещенной зоны.

Таблица 7. Рассчитанная по методу J. Таус оптическая ширина запрещенной зоны (E_g) наночастиц ZnO, декорированных оксидами Bi, Ce, Cr, Cu, Ni, Y, Zr. (мольные отношения $ZnO/Bi_2O_3/Me_xO_y = 95/3/2$, где Me = Ce, Cr, Cu, Ni, Y, Zr).

Химический и фазовый состав (мас. %)	E_g , эВ	Химический и фазовый состав (мас. %)	E_g , эВ
ZnO (литературные данные), >1000 нм	3,36	ZnO (нано), 32 нм*	3,06
ZnO-Y ₂ O ₃ (ZnO/Y ₂ O ₃ - 97/3)	2,81	ZnO-Bi ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ ZnO/Bi ₆ Cr ₂ O ₁₅ /Bi ₁₄ CrO ₂₄ - 81/12/7	2,33 и 3,02
ZnO-Bi ₂ O ₃ ZnO/Bi ₂ O ₃ /Bi ₃₈ ZnO ₅₈ - 83/14/3	2,81	ZnO-Bi ₂ O ₃ -NiO ZnO/ β -Bi ₂ O ₃ /NiO - 82/16/2	2,87
ZnO-Cr ₂ O ₃ , (ZnO/ZnCr ₂ O ₄ -93/7)	3,00	ZnO-Bi ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ ZnO/ β -Bi ₂ O ₃ /Bi ₃ YO ₆ /Y ₂ O ₃ - 83/10/4/3	2,97
ZnO-NiO ZnO/NiO - 96/4	3,06	ZnO-Bi ₂ O ₃ -ZrO ₂ ZnO/ β -Bi ₂ O ₃ / BiO _{2-x} /ZrO ₂ - 84/7/72	3,03
ZnO-CuO ZnO/CuO - 98/2	3,04	ZnO-Bi ₂ O ₃ -CeO ₂ ZnO/ β -Bi ₂ O ₃ / BiO _{2-x} - 84/9/7	3,10
ZnO-ZrO ₂ (ZnO/ZrO ₂)	3,12	ZnO-Bi ₂ O ₃ -CuO ZnO/ β -Bi ₂ O ₃ /Cu ₂ BiO ₄ - 85/11/4	3,15
ZnO-CeO ₂ , (ZnO/CeO ₂ - 95/5)	3,08		

*Средний размер кристаллитов, по данным рентгеновской дифракции

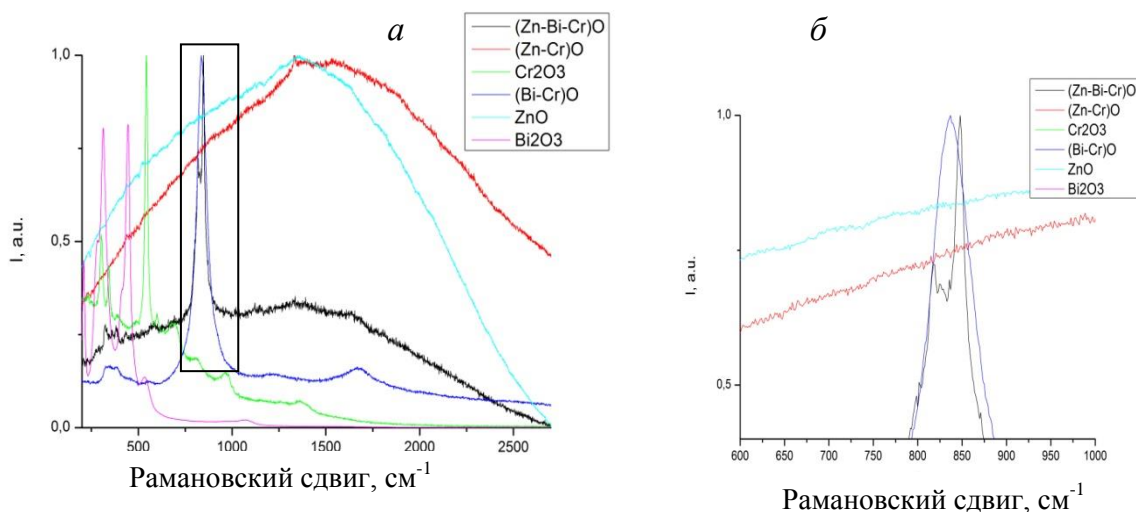


Рис. 7. КРС-спектры композитов на основе ZnO, Bi₂O₃, Cr₂O₃ (а) и выделенная область 810-850 см⁻¹ (б).

В КРС-спектре композита ZnO-Y₂O₃ наблюдается полоса в области 1300-1350 см⁻¹ (Рис. 8). Как следует из Таблицы 7, в составе данного композита ZnO обладал наименьшей величиной E_g (2,81 эВ) по сравнению с другими двойными композитами состава ZnO-Me_xO_y (Me = Bi, Ce, Cr, Cu, Ni, Y, Zr). По-видимому, единственная полоса в КРС-спектре обусловлена формированием связи Zn-O-Y. Следует

отметить, что в КРС-спектре тройного композита $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ аналогичной полосы в области $1300\text{-}1350\text{ см}^{-1}$ не обнаружено.

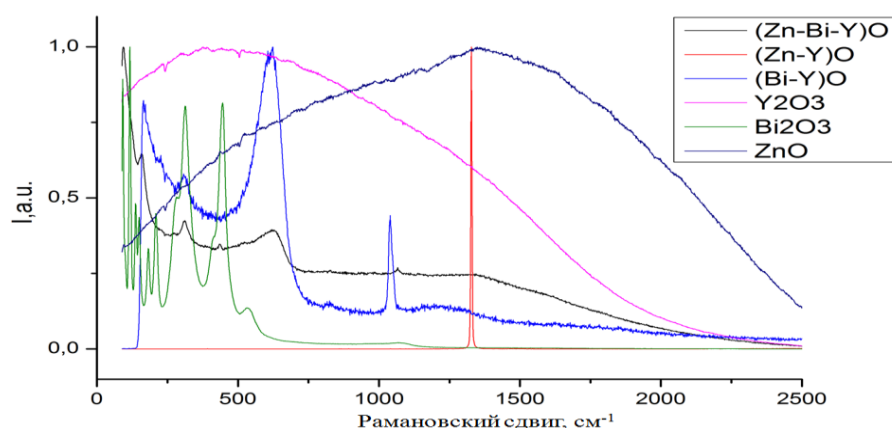


Рис. 8. КРС-спектры ZnO , Bi_2O_3 и Y_2O_3 , а также композитов на их основе.

ВЫВОДЫ

1. Впервые использовано сочетание низкомолекулярных N-содержащих органических соединений (ГМТА и МЭА) и АсАс для получения нанопорошков оксидов Bi (субмикронных), Ce, Cr, Cu, Y, Zn, Zr и твердых растворов $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ модифицированным золь-гель методом. Синтезировано 64 ультрадисперсных порошка индивидуальных оксидов и композитов на их основе, из них 26 композитов были синтезированы впервые.
2. Установлено влияние условий синтеза на морфологию полученных наночастиц ZnO и Bi_2O_3 : соли металла (нитрат, сульфат, ацетат, пальмитат), мольного отношения стабилизатора золя и металла, наличия АсАс в реакционной смеси и режима прокаливания.
3. Предложен способ получения нанодисперсных металл-оксидных порошковых смесей с высокой химической гомогенностью, не подверженных расслоению. Впервые получена серия порошков, состоящих из ZnO с размерами 40-70 нм, декорированных 1-2 оксидами из ряда: Bi, Cr, Y, Ce, Zr, Cu, Ni.
4. Установлено, что введение 2-5 мол.% декорирующих добавок оксидов Bi, Cr, Y, Ce, Zr, Cu, Ni позволяет регулировать оптическую ширину запрещенной зоны ZnO в пределах 2,81-3,15 эВ.
5. С помощью методов колебательной спектроскопии установлено наличие связей Zn-O-Me ($\text{Me} = \text{Y, Bi, Cr, Ni}$), а также изменение симметрии связей Me-O-Me в двойных и тройных композитах на основе ZnO . Это свидетельствует о формировании на поверхности ZnO интерфейсного слоя, включающего в свой состав ионы всех металлов, присутствующих в композиции и оказывающего существенное влияние на оптическую ширину запрещенной зоны ZnO в составе композита.
6. Разработанный подход позволяет получать нанокompозиты с повышенной интенсивностью поглощения в видимой области по сравнению с чистым ZnO путем изменения ширины запрещенной зоны или формирования примесного уровня. Полученные композиты являются актуальными

полупродуктами для разработки на их основе новых материалов для фотокатализаторов, мелкозернистой керамики для малоразмерных варисторов, солнечных элементов и др.

Цитированная литература

1. Ranga Rao G., Ranjan Sahup H., XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solutions synthesized by combustion method, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), Vol. 113, Nos 5 & 6, 2001, pp. 651–658.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Трусова Е.А., Загайнов И.В., **Вохминцев К.В.** Приемы “мокрой” химии в синтезе нано структур // Перспективные материалы. 2011.- Т.13.- С. 164-172. (Список ВАК)

2. Трусова Е.А., **Вохминцев К.В.**, Хрущева А.А., Писарев С.А. Технология ультрадисперсных продуктов для мелкозернистой керамики. // Химическая технология. 2013. – Т.5. – С. 269–279. (Список ВАК)

3. Trusova E.A., **Vokhmintsev K.V.**, Zagainov I.V. Wet-chemistry processing of powdery raw materials for high-tech ceramics // Nanoscale Research Letters. 2012–7:58(5 pp). IF 2,5.

4. Trusova E.A., Khrushcheva A.A., **Vokhmintsev K.V.** Sol-gel synthesis and phase composition of ultrafine ceria-doped zirconia powders for functional ceramics. // Journal of the European ceramic society. 2013.- V. 32, I. 9. – P. 1977–1981. IF 2,3.

5. Trusova E.A., **Vokhmintsev K.V.** Obtaining of ZnO Nanoparticles Decorated with Bi_2O_3 and NiO by Modified Sol-Gel Technique. // Journal of the American ceramic society. 2014. - V. 97, № 1. - P. 135-140. IF 2,2.

6. **Vokhmintsev K.V.**, Trusova E.A., Shelekhov E.V., Chalykh A.E., Pisarev E.A. Preparation of fine-grained ceramics for varistor application. // Physics, chemistry and applications of nanostructures edited by V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, C.H. Kam, World Scientific. Singapore. 2011. – P. 539–542.

7. **Vokhmintsev K.V.**, Konstantinov O.V., Belousov V.V. Modified sol-gel technique as a cost-effective method of ultradispersed metal oxide powders production. // Physics, chemistry and applications of nanostructures, edited by V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, C.H. Kam, World Scientific. Singapore. 2013. P. 275-278.

8. **Вохминцев К.В.**, Трусова Е.А., Юртов Е.В. Влияние исходных соединений цинка на морфологию высокодисперсных порошков ZnO, получаемых золь-гель методом. Успехи химии и химической технологии, 2010, т. XXIV, № 10, с. 10.

9. **Vokhmintsev K.V.**, Trusova E.A. Sol-gel technique, texture and morphology of superdispersed ZnO powders for use in electronics and optoelectronics // Papers of Conference «Solid State Chemistry 2010». P. 149, Прага, Чехия, 11-15 сентября 2010.

10. Trusova E.A., **Vokhmintsev K.V.**, Zagainov I.V. Synthesis of Ultra Dispersed Metal Oxides for Novel Ceramic Materials by Wet Methods. Международный керамический конгресс ICC3, 14-18 ноября 2010, Осака, Япония.

11. Trusova E.A., **Vokhmintsev K.V.**, Zagainov I.V., Chalykh A.E. Wet-chemistry processing of powdery raw material for high-tech ceramics. // International Forum on Functional Materials, 2011, Jeju, Korea. P. 184.

12. Трусова Е.А., **Вохминцев К.В.**, Хрущёва А.А., Аронов А.М., Шемякина И.В. Лабораторная технология получения наноразмерных Ce-Zr-оксидных композитов // III Международная специализированная конференция и выставка “КерамСиб-2011”. Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение, 2011, Новосибирск. С. 135-136.

13 **Vokhmintsev K.**, Trusova E., Modified sol-gel technique as the approach of ultradispersed powders obtaining for advanced ceramic materials. // Book of abstracts, 13th conference of the European Ceramic Society, Limoges, France, 2013. P. 113.

14. **Vokhmintsev K.V.**, Trusova E.A., Kirichenko A.N. Bandgap Engineering by Decoration of ZnO Nanoparticles // XII International Conference of Nanostructured Materials, Lomonosov Moscow State University, 13-18 July, 2014. P. 663.

15. **Вохминцев К.В.**, Трусова Е.А., Абрамчук С.С. Модифицированный золь-гель синтез наночастиц ZnO декорированных оксидами висмута и никеля // IV Международная специализированная конференция «КерамСиб-2012», 1-2 ноября 2012, Москва. С. 42.