

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ имени А.А. БАЙКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ВОХМИНЦЕВ Кирилл Владимирович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ZnO И Vi_2O_3 И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

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

**Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

**Научный руководитель:
к.х.н. Трусова Е.А.**

Москва 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. Современное состояние работ по синтезу наноструктурированных оксидных систем на основе ZnO и исследование их физико-химических свойств (литературный обзор)	8
1.1. Введение	8
1.2. Способы получения ультрадисперсных порошков ZnO	10
1.2.1. Метод осаждения	10
1.2.2. Микроэмульсионный метод	14
1.2.3. Сольвотермальный метод	18
1.2.4. Золь-гель метод	21
1.2.5. Синтез ультрадисперсных порошков ZnO методом высокоэнергетического помола	27
1.3. Ультрадисперсный Bi_2O_3 – перспективный компонент материалов для современной техники	29
1.4. Гетероструктуры на основе ультрадисперсного ZnO: синтез, свойства, применен	36
1.4.1. Гетероструктуры типа «металл-ZnO»	36
1.4.2. Гетероструктуры типа «оксид металла – ZnO»	46
1.5. Заключение	55
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть	57
2.1. Синтез ультрадисперсных порошков оксидов Bi, Ce, Cr, Cu, Ni, Y, Zn и Zr	57
2.1.1. Оксид висмута	57
2.1.2. Оксид церия	57
2.1.3. Оксид хрома	58
2.1.4. Оксид меди	58
2.1.5. Оксид никеля	59
2.1.6. Оксид иттрия	59
2.1.7. Оксид цинка	60

2.1.8. Оксид циркония	61
2.2. Синтез ультрадисперсных порошков бинарных металл-оксидных систем	61
2.2.1. Бинарные оксиды на основе ZnO	61
2.2.2. Бинарные оксиды на основе Bi_2O_3	62
2.2.3. Бинарные оксиды на основе Ce, Y и Zr (твердые растворы)	62
2.2.4. Синтез ультрадисперсных порошков тройных металл-оксидных систем	63
2.3. Инструментальные методы исследования синтезированных оксидов металлов	63
2.3.1. Рентгеновская дифракция	63
2.3.2. Электронная микроскопия	64
2.3.3. Исследование поверхности и пористости порошков	64
2.3.4. Фурье-ИК-спектроскопия	65
2.3.5. УФ-вид.-спектроскопия	65
2.3.6. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)	66
ГЛАВА 3. Обсуждение результатов	67
3.1. Модифицированный золь-гель синтез ультрадисперсных порошков	67
3.2. Синтез нанопорошков ZnO	68
3.2.1. Влияние исходного производного цинка на морфологию ZnO	71
3.2.2. Фурье-ИК-спектроскопическое исследование нанопорошков ZnO	74
3.2.3. Влияние характера стабилизатора золя на морфологию ZnO	76
3.2.4. Влияние начальных мольных отношений стабилизатора и комплексообразователя к цинку на размер кристаллитов ZnO	78
3.2.5. Исследование морфологии порошков ZnO методом ПЭМ	80
3.2.6. Динамика формирования частиц ZnO в ходе прокаливания	81
3.3. Высокодисперсные порошки Bi_2O_3	87
3.3.1. Синтез. Фазовый состав. Дисперсность	87
3.3.2. Просвечивающая электронная микроскопия	91

3.3.3. Исследование методом адсорбции-десорбции N_2 поверхности наноразмерных порошков Bi_2O_3	94
3.4. Механизм формирования двойного электрического слоя на поверхности частиц металл-содержащего золя	94
3.5. Ультрадисперсные порошки Cr_2O_3	96
3.6. Порошки оксидов Ce, Cu, Ni, Y, Zr	99
3.7. Ультрадисперсные порошки твердых растворов $Ce_xZr_{1-x}O_2$ и $Y_xZr_{1-x}O_2$	102
3.8. Получение наночастиц ZnO, декорированных 1-2 оксидами Металлов	107
3.8.1. Наночастицы ZnO, декорированные Bi_2O_3	111
3.8.2. Наночастицы ZnO, декорированные Bi_2O_3 и NiO	112
3.8.3. Исследование систем ZnO- Bi_2O_3 и ZnO- Bi_2O_3 -NiO методом Фурье-ИК-спектроскопии	115
3.8.4. Наночастицы ZnO, декорированные Bi_2O_3 и CeO_2	116
3.8.5. Наночастицы ZnO, декорированные Bi_2O_3 и Y_2O_3	119
3.8.6. Наночастицы ZnO, декорированные Bi_2O_3 и ZrO_2	122
3.8.7. Наночастицы ZnO, декорированные Bi_2O_3 и CuO	124
3.8.8. Наночастицы ZnO, декорированные Bi_2O_3 и Cr_2O_3	128
3.9. Исследование синтезированных композитов спектральными методами	131
ВЫВОДЫ	137
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	139
ПРИЛОЖЕНИЯ	155

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов и 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 электроники, нанопластики и фотокатализа. Этим обусловлена актуальность выполненной работы, которая заключается в исследовании закономерностей формирования в коллоидах наноструктур на основе ZnO и Bi_2O_3 с заданными физико-химическими свойствами.

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_a, 12-08-31052 мол-а и 13-03-00350_a.

Целью работы является изучение процессов самоорганизации в условиях модифицированного золь-гель синтеза, приводящих к формированию комбинированных наночастиц на основе ZnO и Bi_2O_3 с заданными структурными параметрами и шириной запрещенной зоны, как одним из основных физико-химических свойств, обуславливающих актуальность разрабатываемых полупродуктов. Также предложен способ получения ультрадисперсных порошковых композиций на основе разработанных оксидов с высокой химической гомогенностью. Все синтезированные объекты были изучены с использованием комплекса инструментальных методов: рентгеновская дифракция, ПЭМ, СЭМ, адсорбция-десорбция N_2 , УФ-, Фурье-ИК- и КРС-спектроскопия.

Целью работы является разработка способов получения ультрадисперсного порошка ZnO и Bi_2O_3 , а также композитов на их основе. Разработан способ получения порошковых композиций с высокой химической гомогенностью.

Используя концепцию инженерии запрещенной зоны, получить материал с контролируемой шириной запрещенной зоны на основе ультрадисперсного ZnO.

Для решения поставленных задач:

- разработан модифицированный золь-гель метод получения ультрадисперсных композитов на основе ZnO и 1-2 оксидов из следующего ряда: Bi_2O_3 , CeO_2 , Cr_2O_3 , Y_2O_3 , ZnO, ZrO_2 ;

- исследовано влияние мольного отношения реагентов, природы источника металла и режима прокаливания на фазовый состав, морфологию и ширину запрещенной зоны разработанных нанокompозитов;

- используя концепцию инженерии запрещенной зоны и на основании установленных корреляций в ряду «условия синтеза – структура – ширина запрещенной зоны» оптимизированы условия синтеза ультрадисперсных композитов с заданными свойствами;

- изучена природа и роль 2D интерфейса на поверхности декорированных наночастиц ZnO в формировании структуры и свойств запрещенной зоны: ее ширины и промежуточных уровней.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

- разработаны основы синтеза ультрадисперсных порошков оксидов цинка, висмута, церия, меди, хрома, никеля, иттрия и циркония. Установлены корреляции между условиями синтеза, составом и физико-химическими свойствами полученных порошков;

- на примере порошка Bi_2O_3 установлен размерный эффект, проявляющийся в понижении температуры плавления с переходом в наносостояние;

- предложена концепция химического декорирования на основе разработанного золь-гель метода, которая позволяет получать порошки с высокой степенью химической гомогенности, а также является эффективным инструментом моделирования ширины запрещенной зоны;

- синтезирован ряд ультрадисперсных композиций на основе наночастиц ZnO, декорированных оксидами висмута, церия, меди, хрома, никеля, иттрия, циркония;

- показано, что предложенные декорирующие добавки эффективны для моделирования ширины запрещенной зоны ZnO;

- на примере ZnO декорированного оксидами висмута и хрома предложена модель формирования дефектного уровня внутри запрещенной зоны путем формирования 2D интерфейсного слоя между поверхностью ZnO и декорирующими частицами.

Практическая значимость работы заключается в том, что разработана лабораторная технология получения ультрадисперсных порошков оксидов Bi, Ce, Cr, Cu, Ni, Y, Zn, Zr, а так же твердых растворов $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$ и $Y_xZr_{(1-x)}O_2$ широкого диапазона составов с использованием низкомолекулярных органических соединений, что делает разработанную технологию экологически приемлемой, энерго- и финансовомалозатратной и позволяет адаптировать ее для промышленного производства.

Разработанная методика химического декорирования позволяет синтезировать ультрадисперсные порошковые смеси с высокой химической гомогенностью, что чрезвычайно важно для получения мелкозернистой керамики нового поколения. Разработанный способ контроля ширины запрещенной зоны путем химического декорирования позволит создавать новые материалы для солнечных батарей с более высоким КПД и более эффективные фотокатализаторы.

Автор выражает искреннюю благодарность заведующему лаборатории функциональной керамики ИМЕТ РАН д.ф.-м.н. Белоусову В.В., кандидатам химических наук 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. Хрущевой и К.В. Коцаревой за каждодневную товарищескую поддержку.

Глава 1

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РАБОТ ПО СИНТЕЗУ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ZnO И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ (литературный обзор)

1.1. ВВЕДЕНИЕ

Наноконпозиты на основе ZnO представляют в настоящее время большую группу высоковостробованных материалов для широкого круга областей техники. Это обусловлено уникальной комбинацией их оптических и электрических свойств, экологичностью, доступностью сырья, возможностью создания экономичных и экологически приемлемых производств [1-3]. Известно, что ZnO является широкозонным полупроводником (ширина запрещенной зоны 3,37 эВ), что в сочетании с его пьезоэлектрическими свойствами, высокой электронной мобильностью и оптической прозрачностью делает его привлекательным полупродуктом при создании новых композитных материалов для лазерных диодов, светодиодов, прозрачных электродов, плоских дисплеев и солнечных батарей [4-6]. Оксид цинка используют также при создании материалов для оптоэлектронных приборов [7], варисторов [8], фотокатализаторов [9], пигментов [10], сенсоров [11].

Известно, что использование наноструктурированных форм ZnO позволяет улучшить ряд физико-химических свойств материалов на его основе. Это прежде всего касается фотокаталитических и люминисцентных свойств. Известно, что материалы и устройства на основе наноструктурированного ZnO могут выдержать значительное число рабочих циклов без ущерба для функциональности, обеспечивают высокую выходную мощность устройств, что позволяет их использовать в электронных приборах и источниках энергии широкого круга назначения. В то же время материалы на основе ZnO являются нетоксичными, и

это позволяет использовать их в биомедицинских целях (защита от УФ-лучей, лечебные препараты).

Получение ультрадисперсных порошковых композитов на основе ZnO связано с рядом проблем. Прежде всего, требуется разработать методы синтеза, которые позволят получать материалы определенного назначения с оптимальными физико-химическими параметрами, соответствующими этому назначению. Подбор допирующих добавок и разработка способа допирования – это компоненты еще одной важной комплексной задачи при создании материалов нового поколения с заданными свойствами. Получение композитов и установление корреляции между условиями синтеза, составом композита и его физико-химическими и эксплуатационными свойствами является предметом исследования многих научных коллективов и фирм-производителей.

В последнее десятилетие наблюдался резкий рост количества публикаций, посвященных исследованиям ZnO (Рис. 1), особенно наноструктурированным материалам на его основе, что обусловлено постоянно растущим интересом к новым видам материалов для электронной техники. В то же время возникает необходимость проведения большого массива фундаментальных исследований, которые позволили бы создать основы новых экономичных технологий. Всеми этими объективными обстоятельствами обусловлена постановка задачи данной диссертационной работы.

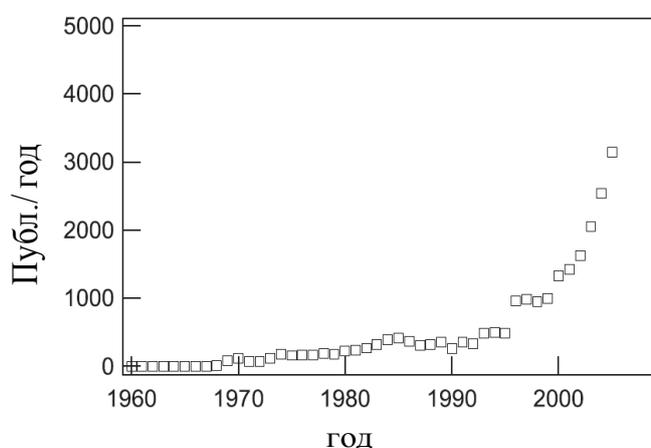


Рис. 1. Количество публикаций в мире, посвященных наноструктурированному ZnO.

1.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ZnO

Синтезы нанопорошков ZnO и композитов на их основе вызывают большой интерес у исследователей и разработчиков, так как промышленность испытывает острую потребность в технологически приемлемых подходах к получению их в больших количествах. Фундаментальные исследования способов получения нанопорошков ZnO проводятся по двум основным направлениям: физические и химические. К физическим методам относятся: метод физического осаждения, механосинтез, процессы испарения (конденсации), электрический взрыв. Химические методы включают целую группу методов с использованием растворов: соосаждение, микроэмульсионный, сольвотермальный, золь-гель, термическое разложение. В этом параграфе будут рассмотрены основные достижения в синтезе ультрадисперсных порошков ZnO.

1.2.1. МЕТОД ОСАЖДЕНИЯ

Осаждение – химическая реакция, в ходе которой из газа, раствора или расплава выделяется один или несколько компонентов в виде осадка. Этот метод часто используется для получения наноразмерных порошков ZnO и композитов с его участием. В основу метода положено явление осаждения из растворов солей цинка как органическими, так и неорганическими соединениями, играющими роль осадителей.

Чаще всего в качестве источников цинка используют нитрат [12] и ацетат [13], поскольку в этих случаях после прокаливания в продукте не остается примесей в результате полного разложения лигандов на газообразные продукты. Однако есть ряд публикаций, в которых используется сульфат цинка [14], и в этом случае для удаления следов сульфат-ионов полученный порошок приходится многократно отмывать водой или водно-спиртовым раствором [15].

В качестве неорганических осадителей используется гидроксиды щелочных металлов: натрия [16], калия [17], реже лития [18], и гидроксид аммония, а так же используются карбонаты натрия [19] и аммония [20]. Однако точной корреляции между свойствами неорганического осадителя и физико-химическими свойствами полученных порошков ZnO не установлено. Также в качестве осадителей могут быть использованы первичные, вторичные и третичные амины [21] или мочевины [22].

Роль структурообразующего агента в ходе синтеза ZnO могут выполнять различные высокомолекулярные органические соединения, среди которых: водорастворимый крахмал [12], додецилсульфат натрия, полиакриловая кислота различной молекулярной массы [23], поливинилпирролидон [24]. Эти органические реагенты применяются для контроля роста частиц в ходе осаждения.

Так, при синтезе наноструктурированного ZnO с использованием NaOH в качестве осадителя роль структурообразующих агентов играли различные высокомолекулярные органические соединения [23]. Полиакриловая кислота с молекулярной массой 2000 и 10000, а также додецилсульфат были использованы в качестве анионных полиэлектролитов. Поливинилпирролидон с молекулярной массой 8000 и 40000, D-фруктоза и гидроксипропилметилцеллюлоза были использованы как неионные ПАВ.

Полученные ультрадисперсные порошки ZnO были высушены при комнатной температуре и пониженном давлении и исследованы методом адсорбции-десорбции N₂. Показано, что использование неионных ПАВ приводит к незначительному уменьшению удельной поверхности полученного ZnO по сравнению с ZnO, который был получен без использования ПАВ. И наоборот, использование ионных ПАВ позволяет существенно повысить удельную поверхность порошка. Так, при использовании различных ПАВ удельная поверхность ZnO увеличивается с 9,5 до 35,0-75,0 м²/г, в зависимости от природы ПАВ. Однако после прокаливания в течение 10 мин. при 500°С эта величина уменьшалась до 12,0- 14,0 м²/г.

Помимо высокомолекулярных соединений для контроля процессов формирования и роста частиц золя используют гидротермальную обработку [25], которая позволяет контролировать размер частиц в широком диапазоне.

При получении наночастиц ZnO методом осаждения большинство авторов применяет относительно низкие температуры термообработки: 90-120°C [26, 27], что, бесспорно, является положительной его стороной благодаря низкому энергопотреблению. Однако этот метод синтеза требует введения в реакцию смесь трудно отделяемых от продукта компонентов.

В статье [16] авторы исследовали методом Фурье-ИК-спектроскопии порошок ZnO, полученный осаждением из раствора ацетата цинка карбонатом натрия в водно-спиртовой среде и термообработанный при 100°C. В Фурье-ИК-спектре были обнаружены полосы, которые соответствовали колебаниям связей О-Н (3250 см⁻¹ и 3400 см⁻¹) и С-Н как в группе -CH₂-, так и в группе -CH₃ (1400, 1560, 2900, 2980 см⁻¹). Это свидетельствовало об адсорбции на поверхности полученного порошка молекул спирта (Рис. 2). Поэтому для удаления углеродсодержащих компонентов авторы были вынуждены использовать термообработку при 250°C.

Авторами статьи [25] методом осаждения была получена композиция Al₂O₃-ZnO. Элементный анализ показал, что содержание алюминия в порошке примерно в два раза выше, чем то, которое было заложено условиями синтеза. Предположение, что только половина цинка вступает в реакцию осаждения было подтверждено термодинамическими расчетами авторов. При этом остальной цинк, по-видимому, остается в растворе и удаляется центрифугированием. Исследование полученных порошков ZnO методами электронной микроскопии показало, что они состоят из агломератов с размерами более 1 микрона. Размер его частиц в несколько раз превосходил размер, рассчитанный по формуле Селякова-Шерера на основании данных РФА.

Методом осаждения был также получен композит Au-ZnO, при этом в качестве источника золота использовали H[AuCl₄] [28]. Изучена морфология полученных частиц в зависимости от pH реакционной среды. Было получено три

различных композита при рН, меньшем, равном и большем изоэлектрической точки (ИЭТ). При рН, меньшем изоэлектрической точки, поверхность композита была покрыта частицами золота с размерами менее 5 нм (Рис. 3).

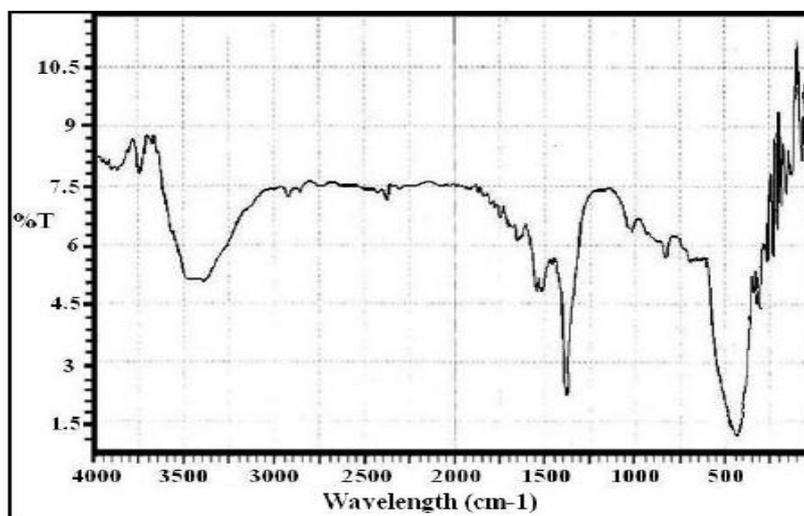


Рис. 2. Фурье-ИК-спектр порошка ZnO, полученного осаждением.

При остальных значениях рН нанести частицы Au на поверхность частиц ZnO не удалось. Авторы высказывают предположение, что при рН, меньше ИЭТ, поверхность ZnO заряжена положительно, и это способствует адсорбции отрицательного иона $[AuCl_4]^-$; в остальных случаях поверхность заряжена отрицательно, что противодействует адсорбции отрицательных ионов и мешает осаждению Au-содержащих анионов на поверхности частиц ZnO.

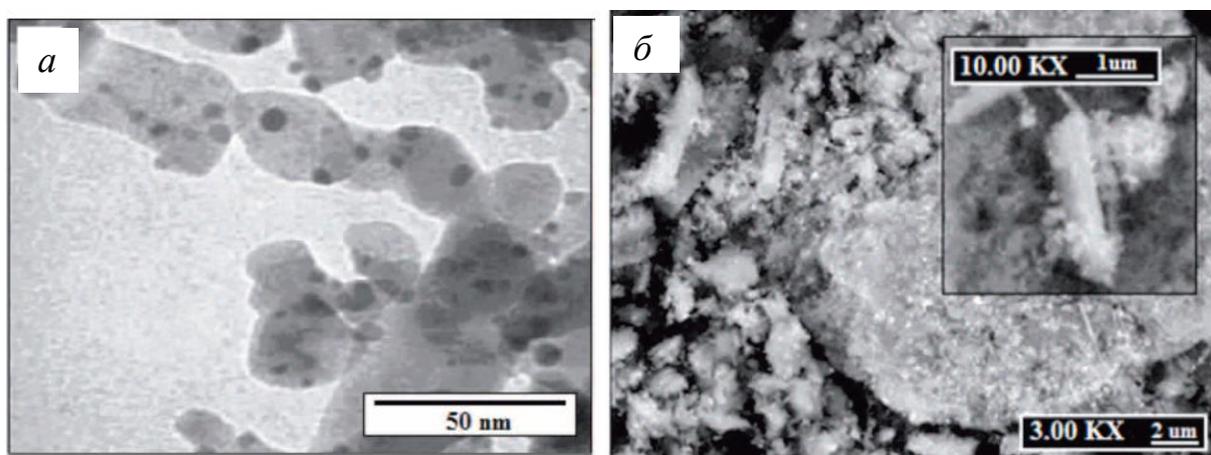


Рис. 3. ПЭМ (а) и СЭМ (б) микрофотографии порошка Au/ZnO, полученного методом осаждения при рН, меньше изоэлектрической точки

При остальных значениях рН нанести золото на поверхность частиц ZnO не удавалось. Авторы высказывают предположение, что при рН, меньше ИЭТ, поверхность ZnO заряжена положительно, и это способствует адсорбции отрицательного иона $[AuCl_4]$. В остальных случаях поверхность заряжена отрицательно, что противодействует адсорбции отрицательных ионов и мешает осаждению Au-содержащих анионов на поверхности частиц ZnO.

Методом осаждения получены композиты на основе ZnO, легированного оксидами хрома [29], магния [30], марганца [31], никеля [32], висмута [33] для придания частицам ZnO новых магнитных, каталитических и оптических свойств. Однако использование осаждения для легирования ZnO малоприспособно, по причине присутствия большого количества компонентов в реакционной смеси и трудности отделения побочных продуктов от целевого продукта.

1.2.2. МИКРОЭМУЛЬСИОННЫЙ МЕТОД

Микроэмульсии - многокомпонентные жидкие коллоидные системы (микрогетерогенные жидкости), характеризующиеся термодинамической устойчивостью, образуются самопроизвольно при смешении двух жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью (в простейшем случае при смешении воды и углеводорода) в присутствии мицеллообразующих ПАВ. Структурной единицей микроэмульсии является мицелла. Мицеллы – это ассоциаты характерного строения, состоящие из десятков дифильных молекул, имеющих длинноцепочечные гидрофобные радикалы и полярные гидрофильные группы. В так называемых прямых мицеллах ядро образовано гидрофобными радикалами, а гидрофильные группы ориентированы наружу (Рис. 4) [34].

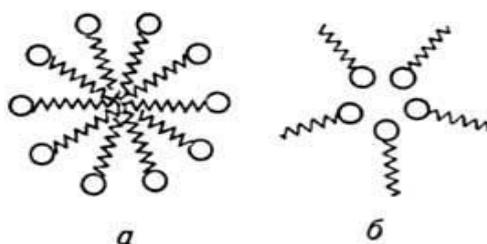


Рис. 4. Схематическое изображение прямой (а) и обратной (б) мицелл.

Для синтеза наночастиц как правило используют обратные микроэмульсии, мицеллы которых выполняют роль нанореакторов в ходе формирования ультрадисперсного оксида цинка. Методика синтеза заключается в следующем: на первом этапе приготавливают две микроэмульсии, мицеллы одной содержат раствор соли цинка, другая микроэмульсия содержит осадитель; на втором этапе в результате перемешивания этих эмульсий происходят раскрытие и слияние мицелл [35].

В качестве источников цинка, как правило, используют растворимые соли: ацетат [36] или нитрат [35]. А также могут быть использованы и органические производные металла. Например, в работе [37] в качестве исходного был использован этилат цинка, при этом роль полярного растворителя играл абсолютированный этанол.

Для формирования мицелл в ходе синтеза наночастиц ZnO часто используют ПАВ, традиционные для классического микроэмульсионного метода, такие как: АОТ (натриевая соль ди-(2-этил)гексилового эфира сульфоянтарной кислоты) [36, 38], Тритон X-100 [35], трегитол N-9 [39], СТАВ (цетилтриметиаммоний бромид) [40].

Как было сказано выше, основным достоинством метода микроэмульсий является возможность управления на стадии формирования мицелл физико-химическими свойствами будущих порошков. Ярким примером является работа [36], где были использованы две микроэмульсии различного состава: МЭ1 (АОТ/глицерин/гептан = 5/5/90) и МЭ2 (АОТ/глицерин/гептан = 30/5/65). В результате получали наночастицы ZnO различной формы (Рис. 5).

В первом случае получены сферические частицы, во втором - стержни. В Таблице 1 приведены морфологические параметры полученных частиц, по данным рентгеновской дифракции и СЭМ, в зависимости от состава реакционной среды и условий термообработки. Так же было показано, что использование ПАВ с различной структурой приводит к образованию мицелл различного строения (Рис. 6), и, как следствие, к формированию частиц ZnO различной формы с различными размерами и распределением по размерам.

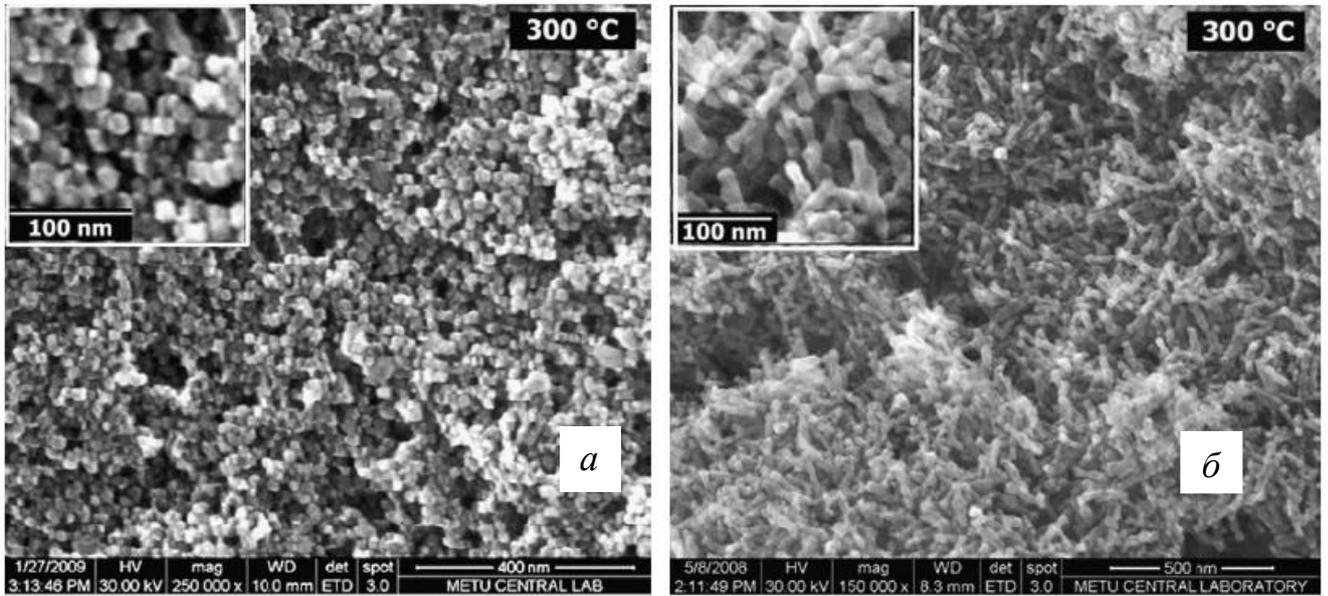


Рис. 5. СЭМ микрофотографии частиц ZnO , полученных из эмульсий МЭ1 (а) и МЭ2 (б) и прокаленных при $300^{\circ}C$ [36].

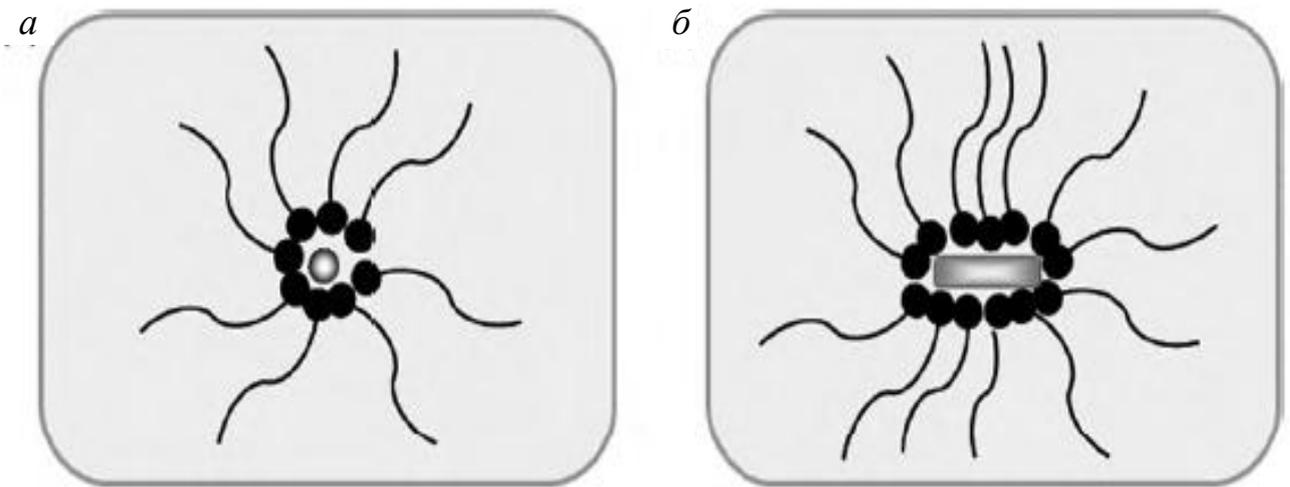


Рис. 6. Схема формирования мицелл различной формы в эмульсиях МЭ1(а) и МЭ2 (б) [36].

Таблица 1. Зависимость размеров частиц ZnO от условий синтеза из микроэмульсий МЭ1 (АОТ: глицерин/гептан = 5/5/90) и МЭ2 (АОТ: глицерин/гептан = 30/5/65)

Температура прокаливания, °С	МЭ1		МЭ2	
	Размер кристаллитов (РФА), нм	Размер частиц (СЭМ), нм	Размер кристаллитов (РФА), нм	Размер стержней (СЭМ), нм
300	16,4	15±1	Не определяли	d: 22±3 l: 66±3
400	28,8	18,0±0,5	41,0	d: 28±1 l: 72±1
500	26,8	24 ±1	31,7	Не определяли

В публикации [37] авторы сравнивали порошки ZnO, полученные с использованием 2-нонилфенилполиэтиленгликолевого эфира ($C_9H_{19}-C_6H_4-(OC_2H_4)_n-OH$) с различным количеством этоксиэтиленовых групп ($n = 2-15$). Показано, что увеличение числа этих групп приводит к уменьшению среднего размера частиц полученного порошка ZnO и к уменьшению ширины распределения частиц по размерам.

Являясь, с точки зрения академической науки, очень интересным препаративным методом, микроэмульсионный метод обладает рядом существенных недостатков, препятствующих его практической реализации. Это: (1) использование дорогостоящих химических реактивов, (2) их повышенная пожарная опасность и (3) малый выход продукта вследствие термодинамических особенностей процесса. Они затрудняют развитие этого метода и его адаптацию к промышленным условиям.

1.2.3. СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫЙ МЕТОД

Сольвотермальный метод - метод получения различных химических соединений и материалов с использованием физико-химических процессов, протекающих в жидких средах при высоких температурах и давлениях в закрытых системах. Известно, что с повышением температуры и давления можно значительно повысить растворимость тех веществ, которые нерастворимы при стандартных условиях и, изменяя условия синтеза, можно контролировать процесс кристаллизации из раствора, и, таким образом, получать частицы различной морфологии. Частным случаем сольвотермального метода является гидротермальный.

Основными направлениями работ по синтезу ультрадисперсных систем на основе ZnO являются: синтез наночастиц различной формы: сферической [41], в виде стержней [42], волокон на подложках [43], а также ультрадисперсных композитов [44, 45].

Одной из вариаций обсуждаемого метода является гидротермальная обработка субстрата, полученного методом осаждения; при этом в качестве осадителей используют чаще всего гидроксид натрия [46], гидроксид аммония NH_4OH [47] или гексаметиленetetрамин [43].

Установлено, что большое влияние на морфологию получаемых порошков ZnO оказывает природа ПАВ. При использовании СТАВ [48] был получен порошок, который состоял из чешуек (Рис. 7а). При использовании диэтиленгликоля [42] были получены частицы вытянутой формы (Рис. 7б), при тех же условиях без использования ПАВ чаще всего получают порошки, которые состоят из сферических частиц (Рис. 7в).

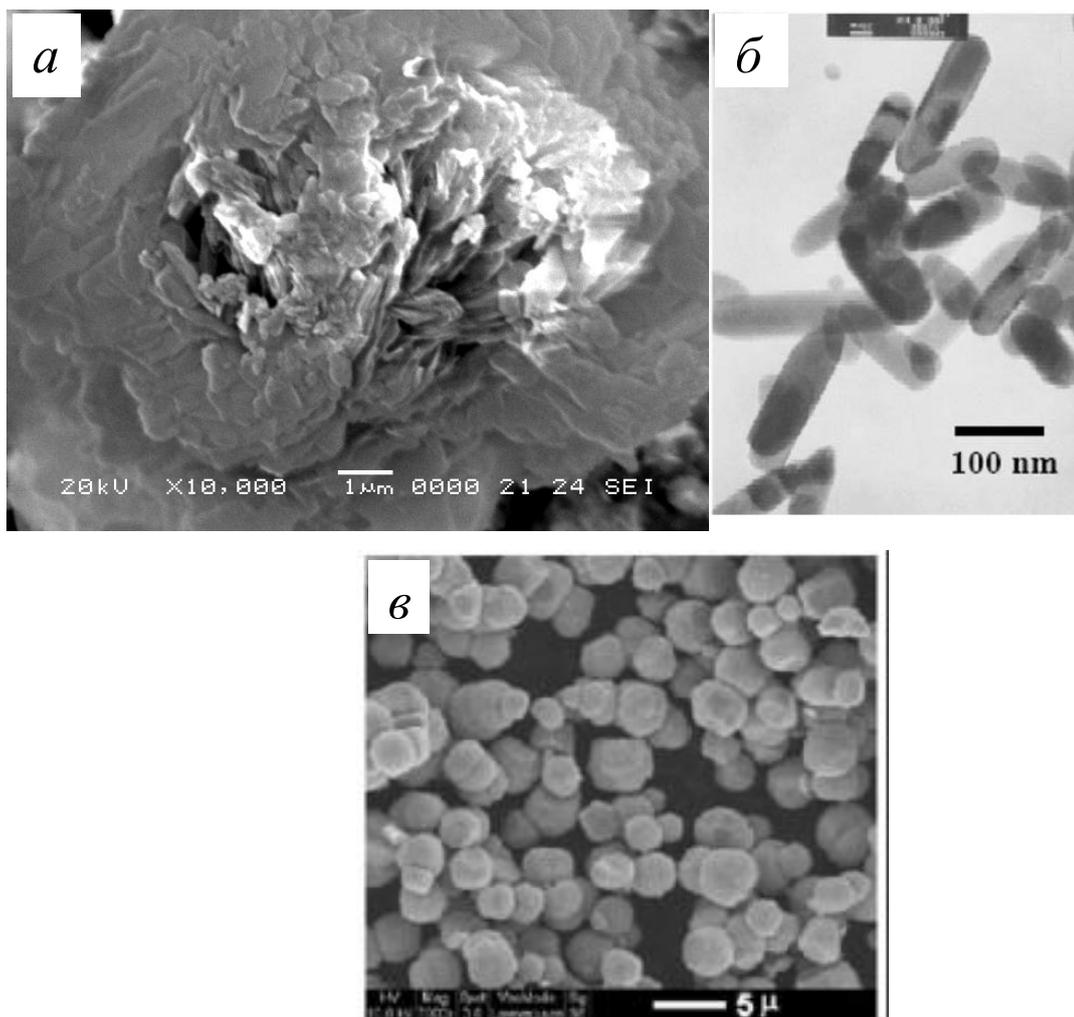


Рис. 7. ПЭМ микрофотографии порошков ZnO, полученных с использованием СТАВ (а), диэтиленгликоля (б) и без ПАВ (в).

В работах [49, 50] был получен ряд нанопорошков ZnO при различных величинах pH реакционной массы и установлено, что этот параметр оказывает большое влияние на морфологию наночастиц (Рис. 8). Для исследования влияния величины pH на кристаллизацию ZnO авторами был введен параметр «относительный коэффициент текстуры (Relative Texture Coefficient)», который определял долю кристаллитов, ориентированных вдоль той, или иной плоскости. Установлено, что форма частицы ZnO определяется тремя конкурирующими процессами формирования плоскостей (100), (101) и (002). Показано, что преобладание той или иной плоскости зависит от pH реакционной среды в силу различных механизмов кристаллизации ZnO (Схема 1).

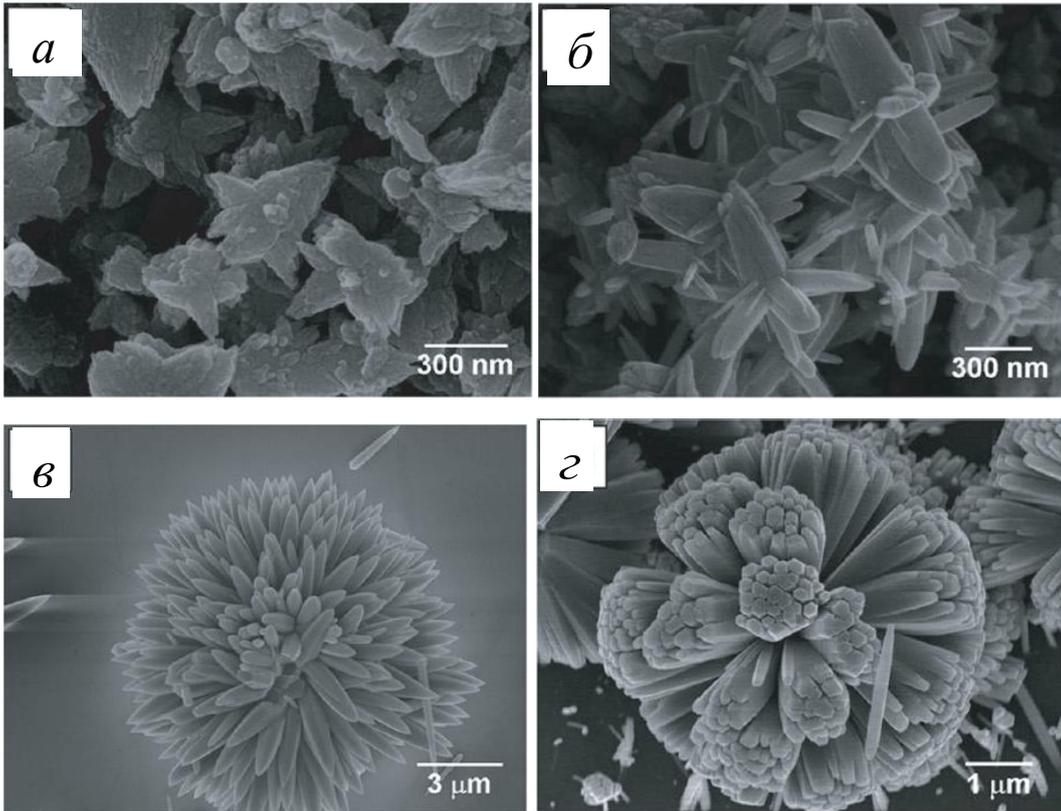


Рис. 8. СЭМ микрофотографии порошков, полученных в гидротермальных условиях при различных величинах pH: 9 (а), 10 (б), 11 (в), 11,5 (г).

Так, при $\text{pH} < 10$ кристаллизация происходит в гетерогенной системе (наличие как $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ так и $\text{Zn}(\text{OH})_2$), что и определяет разупорядоченность структуры. При величине $\text{pH} > 10$, которую получали добавлением раствора аммиака, достигалось полное растворение гидроксида цинка, и кристаллизация ZnO происходила уже в гомогенной среде, что приводило к получению упорядоченной структуры

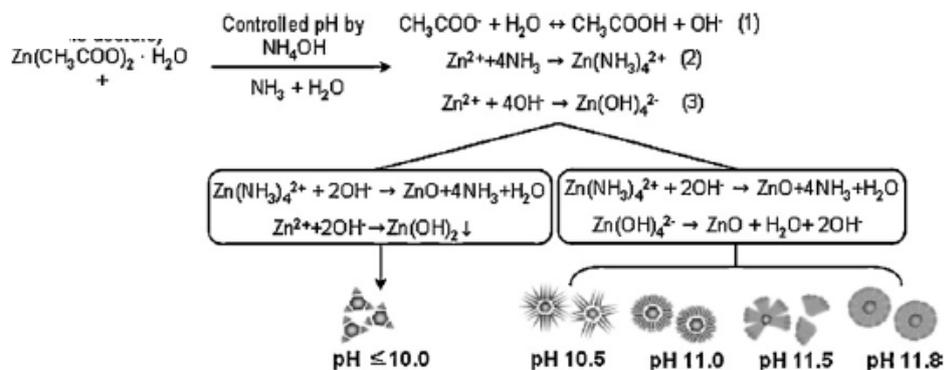


Схема 1. Механизм кристаллизации ZnO при различных значениях pH при гидротермальной обработке

Допированию оксида цинка в условиях сольвотермальной обработки посвящено множество публикаций. Так, в работах [51-56] были получены порошки ZnO, допированного оксидами Al, Sn, Ga, In, Sb, Cu. Однако до сих пор не установлена зависимость между условиями гидротермальной обработки и конечным результатом допирования. В работе [44] было установлено, что европий полностью растворяется в решетке ZnO. При этом ионы Eu^{3+} создают точечные дефекты в кристаллитах ZnO, где они занимают положения в междоузлиях. Об этом свидетельствует красная полоса в спектре фотолюминисценции, которая определяется $4f$ - переходами. В работе [45] был получен ZnO, допированный Nd_2O_3 , и, по данным рентгеновской дифракции, только часть его растворялась в решетке ZnO. Об этом свидетельствуют как новые рефлексы на дифрактограмме, которые соответствуют Nd_2O_3 , так и изменение параметров кристаллической решетки ZnO. Увеличение концентрации неодима до 5 мас.% приводило к уменьшению ширины запрещенной зоны с 3,35 до 3,22 эВ, как было показано с помощью УФ-спектроскопии.

1.2.4. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД

Золь-гель метод – это метод синтеза ультрадисперсных порошков, включающий получение золя с последующим переводом его в гель. Золь – коллоидная дисперсия твердых частиц в жидкости. Гели в свою очередь по происхождению делятся на полученные из полимерного золя (1) и из коллоидного золя (2). Гель из полимерного золя образуется при полимеризации мономеров в составе золя. В геле, полученном из коллоидного золя, частицы дисперсной фазы (мицеллы) взаимодействуют за счет дисперсионных сил [57].

Способ получения ультрадисперсных композиций основе ZnO с использованием полимерных золь не получил распространения из-за многочисленных трудностей, связанных с аппаратурным оформлением, токсичностью реагентов, их неустойчивостью на воздухе и др. В основном

используют коллоидные золи, благодаря их экологичности, низким энергозатратам на производство и высокой воспроизводимости результатов. В этих случаях основной задачей разработчиков является моделирование структуры золя и дисперсионных сред. Это можно осуществить за счет: изменения pH реакционной среды [58], варьирования гидродинамических условий, в которых происходит формирование золя (скорости центрифугирования [59] и контроля вязкости реакционной среды путем подбора растворителя [58, 60]), выбора ПАВ [61], а также оптимизации количественного состава реакционной среды [62].

Влияние pH среды в ходе золь-гель синтеза на морфологию наночастиц ZnO исследовано в работах [58, 63]. Показано, что наиболее крупные частицы с размерами 14 и 25 нм были получены при $\text{pH} = 9$ (Рис. 9). Рентгеновская дифракция показала, что порошки ZnO, полученные при pH, равном 6 или 7, аморфны. Возможно это связано с подавлением гидролиза в данных условиях реакции. При увеличении pH до 9 было обнаружено усиление интенсивности рефлексов на дифрактограммах полученных порошков. Дальнейшее увеличение pH реакционной среды до 11 приводило к уменьшению размера кристаллитов и, соответственно, снижению интенсивности рефлексов на дифрактограммах полученных порошков. Авторы сделали предположение, что в последнем случае гидролиз происходил слишком быстро.

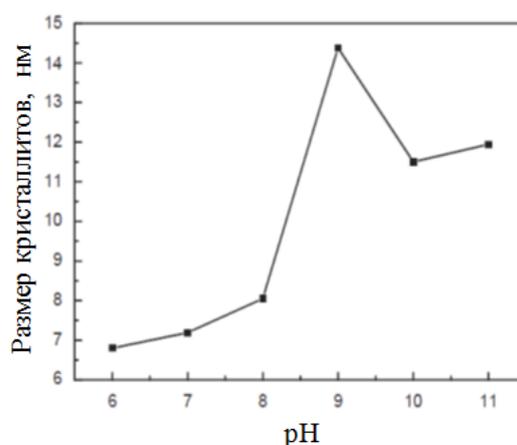


Рис. 9. Зависимость размера кристаллитов ZnO от pH реакционной среды

Установлено, что большое влияние на морфологию нанопорошков ZnO, полученных золь-гель методом, оказывает температура прокаливания, так как рост частиц в ходе прокаливания определяется поверхностным взаимодействием, и кинетика роста зависит от условий синтеза наночастиц. Так, в работах [64-66] установлены различные зависимости размеров кристаллитов от температуры и продолжительности прокаливания.

В публикации [65] был применен пиролиз геля, и наблюдали незначительный рост размера частиц ZnO при повышении температуры: от 18 до 21 нм, при повышении температуры от 600 до 750°C.

В работах [64 и 66] получена зависимость энергии активации процесса роста кристаллов от температуры (Рис. 10). При этом в первом случае (650-1100К) была установлена зависимость энергии активации от температуры, во втором же (750-1650К) - показано, что данная зависимость отсутствует.

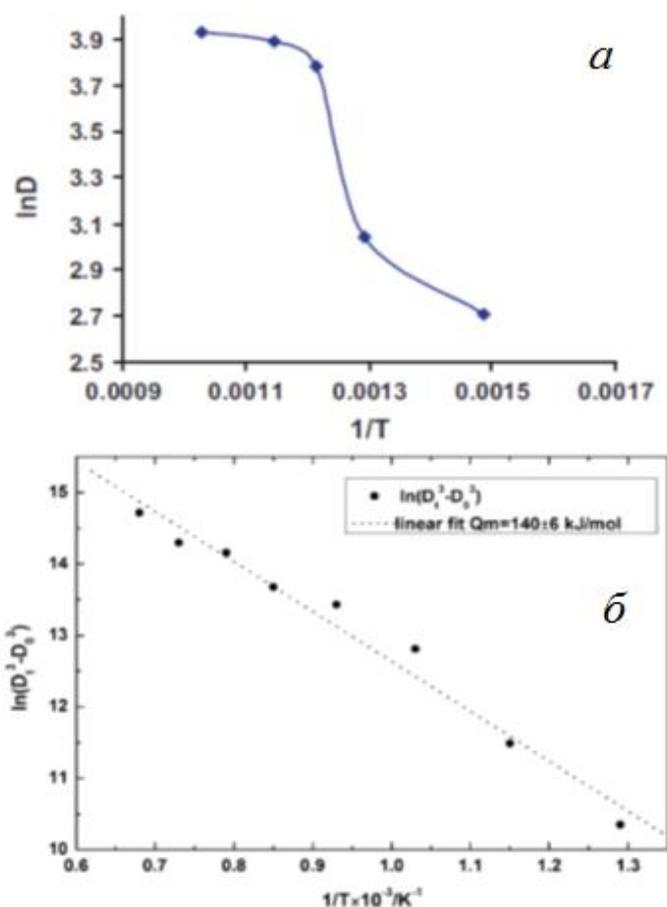


Рис. 10. Зависимость размера частиц ZnO от температуры прокаливания: [64] (а), [66] (б).

Для контроля процесса формирования золя в ходе синтеза ZnO помимо золеобразователя используют различные структурообразующие агенты. Так, в работах [66] были использованы лимонная кислота в качестве золеобразователя, а также этиленгликоль, полиэтиленгликоль и поливиниловый спирт - в качестве структурообразующих агентов. Показано, что на морфологию ZnO оказывает влияние не только природа использованного структурообразующего агента [66] (Рис.11), но и его молярное отношение с золеобразователем [67] (Рис. 12). Авторы работы [61] предположили, что основной причиной особенностей морфологии ZnO при замене структурообразующих агентов является различие природы реакционных центров последних.

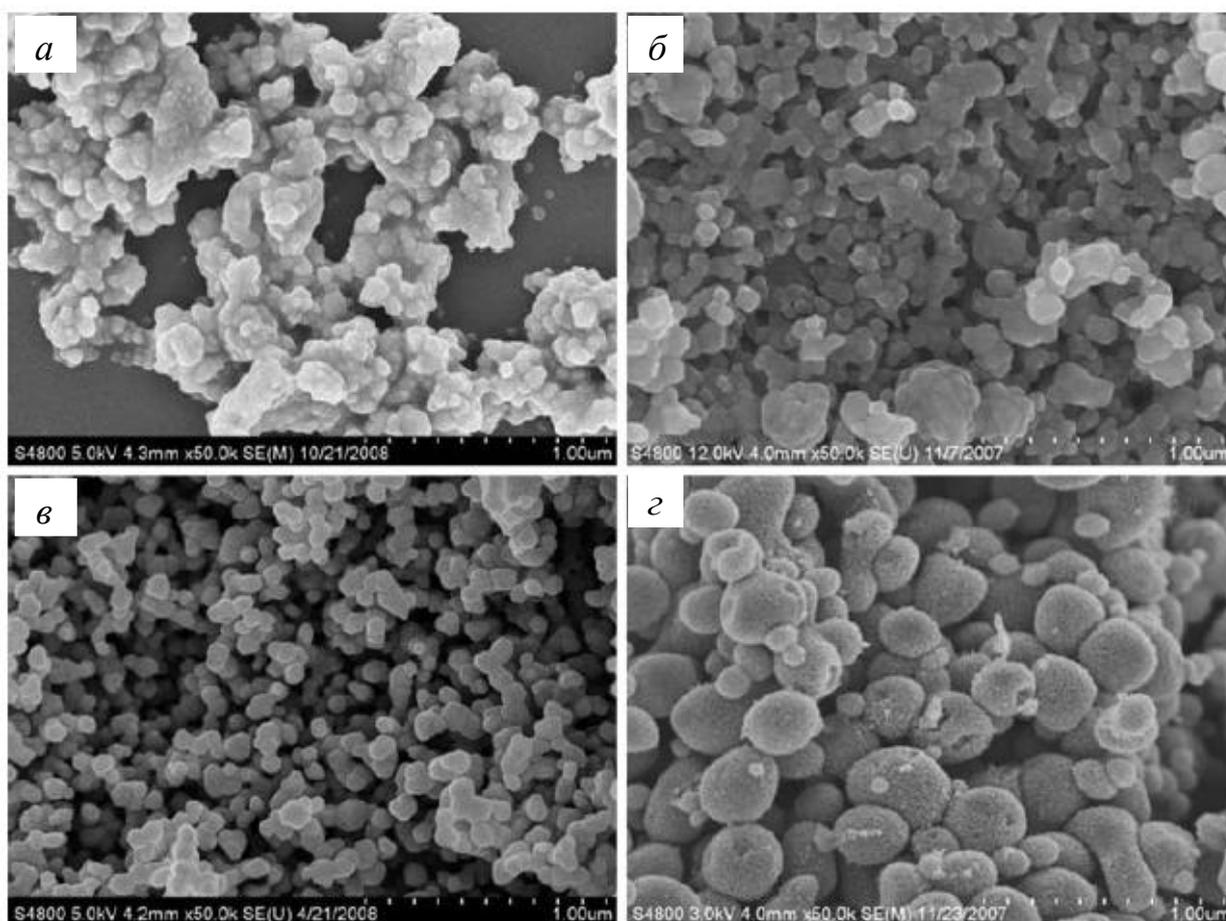


Рис. 11. ПЭМ Микрофотографии ZnO, полученного без использования структурообразующего агента (а), с использованием этиленгликоля (б), полиэтиленгликоля 2000 (в) и поливинилового спирта (г)

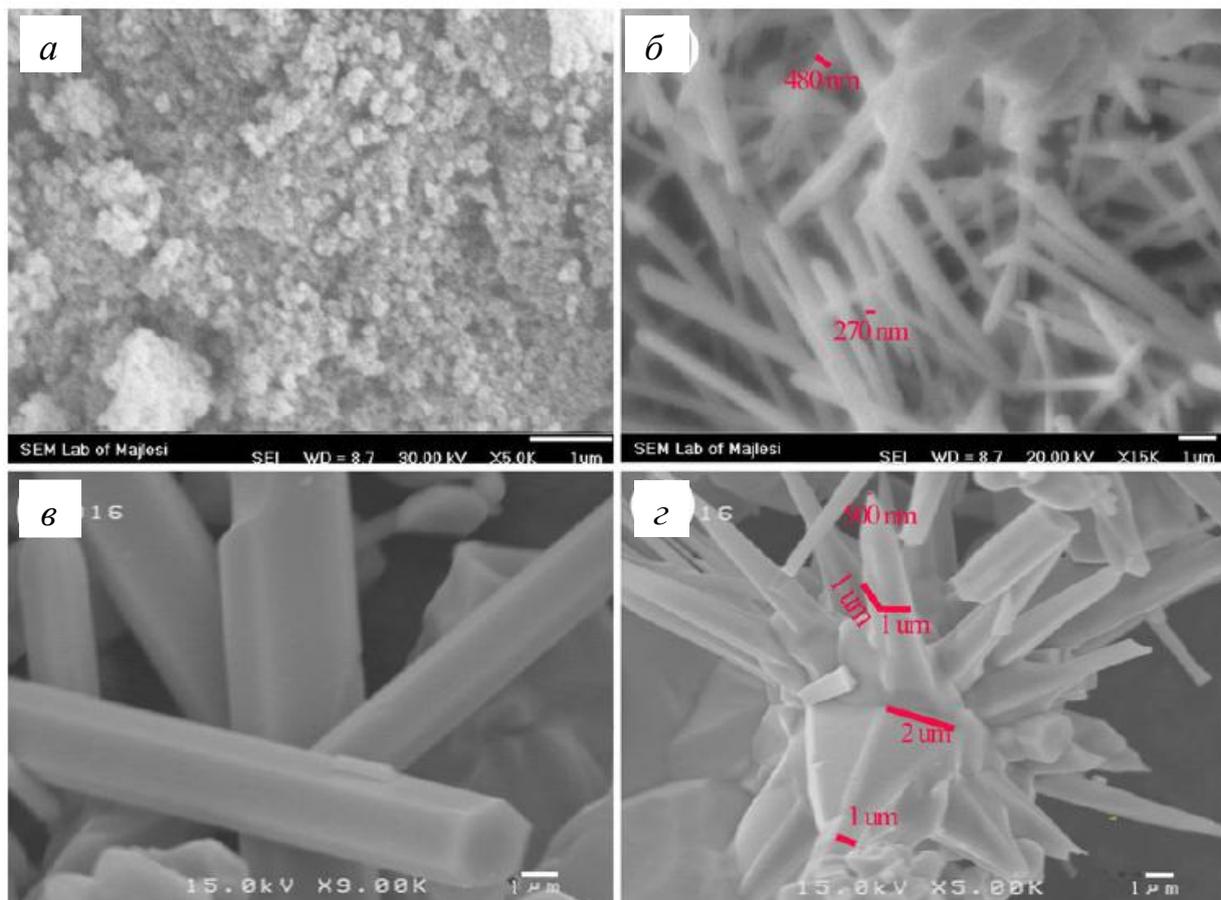


Рис. 12. СЭМ Микрофотографии порошков ZnO, полученных при различных мольных отношениях этиленгликоля и лимонной кислоты: 2:1 (а), 4:1 (б), 7:1 (в), 9:1 (г) [67].

Авторами статьи [68] при использовании этилендиамина были получены стержни, образованные сферическими частицами (Рис. 13). Установлено также, что, изменяя мольное отношение этилендиамина и источника цинка, можно контролировать пористость получаемых стержней ZnO. Предложенный механизм объясняет структуру полученных частиц формированием комплекса $[Zn(en)_2]^{2+}$, который «сшивает» сферические частицы золь, тем самым формируя стержни.

В статье [69] показано, что, меняя условия золь-гель синтеза, можно контролировать текстуру и морфологию синтезируемых наноструктур. Авторами с использованием мочевины и поликарбоната были получены нанотрубки, которые состояли из сферических частиц ZnO.

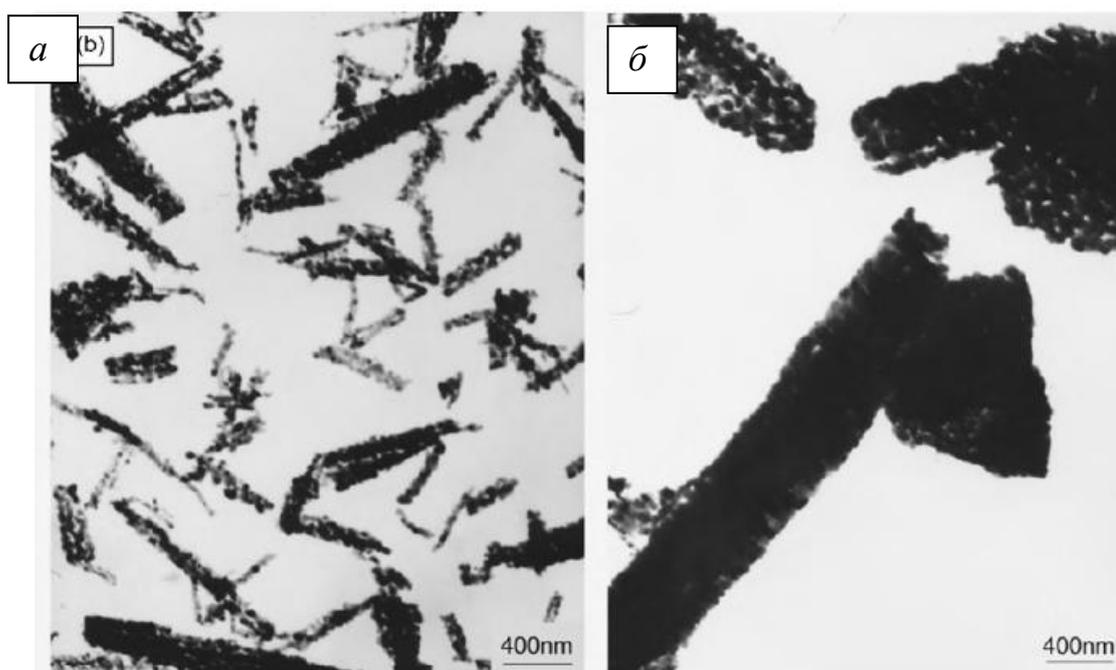


Рис. 13. ПЭМ микрофотографии стержней ZnO [68].

Как и в предыдущей работе, в статье [70] использовали щавелевую кислоту в качестве золеобразователя. Полученный порошок ZnO также состоял из наносфер, однако, упорядочения их в стержни не наблюдалось, что подтверждает предположение, высказанное в статье [68] о роли этилендиамина в формировании макроструктуры. Возможно, схожую с этилендиамином роль играет и щавелевая кислота. Так, при мольном отношении ацетата цинка и щавелевой кислоты равном трем, наблюдали начало формирования наностержней подобной структуры (Рис. 13 и Рис 14).

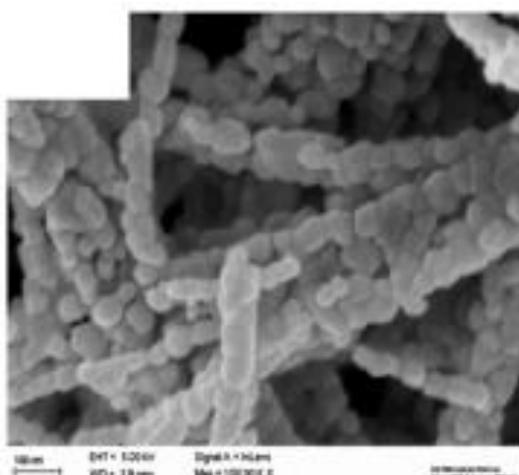


Рис. 14. СЭМ микрофотография ZnO, синтезированного при мольном отношении $Zn/H_2C_2O_4 = 3$.

1.2.5. СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ZnO МЕТОДОМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОМОЛА

Высокоэнергетический помол – один из методов получения наноматериалов, которые Ричард Фейнман охарактеризовал как «Сверху-вниз» методы [71]. Основными параметрами процесса, которые можно изменять для контроля морфологии получаемых наноматериалов, являются: продолжительность помола, скорость вращения рабочих тел мельницы, отношение массы рабочих тел к массе порошка. Практика показала, что данный метод не отличается гибкостью: изменяя параметры можно регулировать только размер частиц и степень микродеформаций решетки.

В работе [72] были получены порошки ZnO с размером частиц от 20 до 120 нм. Исходный порошок ZnO с размером частиц около 8 мкм был подвергнут помолу в течение различных промежутков времени. Методами СЭМ и рентгеновской дифракции изучена зависимость среднего размера кристаллитов и доли микродеформаций от продолжительности помола. Показано, что с его увеличением размер кристаллитов уменьшается, а среднее напряжение кристаллической решетки увеличивается (Рис. 15).

Противоречащие им данные были получены авторами статьи [73], которые показали, что напряжение кристаллической решетки уменьшается при увеличении продолжительности помола, и, как и в статье [72], его зависимость от времени помола выходит на плато при увеличении продолжительности больше определенной величины. Этот эффект авторы объясняют в статье [74], где выдвигают теорию, согласно которой, уменьшение напряжения с увеличением продолжительности помола связано с динамическим нагревом порошка в ходе помола, что приводит к релаксации кристаллической решетки.

Механохимический метод может быть использован для получения допированных наноматериалов. В работах [75-79] был получен ультрадисперсный порошок ZnO, допированного Ti, Al, Mg и Co. К ранее изложенным способам контроля морфологии, таким как варьирование времени помола, скорости

вращения барабана, температуры термообработки, добавляется концентрация допирующего элемента. Так, в работе [75] показано, что размер кристаллитов ZnO, допированного титаном, уменьшается с повышением концентрации допирующей добавки до 0,05 мол.%. Обратная зависимость продемонстрирована в работе [77], где при допировании ZnO магнием размер кристаллитов увеличивался с ростом содержания допанта. В работе [79] помол использовали для перемешивания прекурсоров и их механохимической активации.

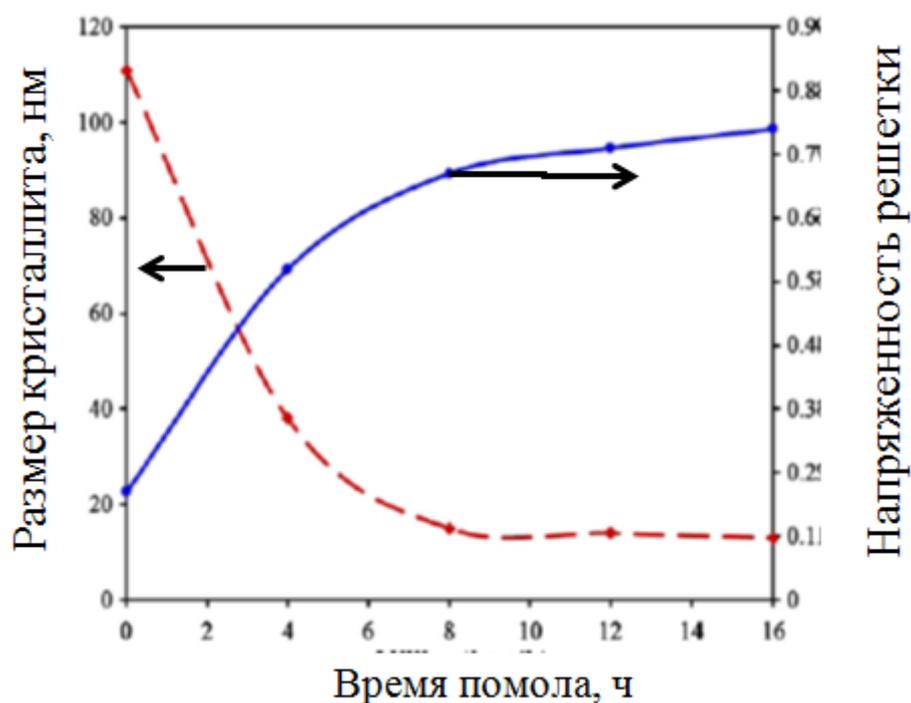


Рис. 15. Зависимость размера кристаллитов и напряженности кристаллической решетки от продолжительности помола [72].

Установлено, что в ходе высокоэнергетического помола получаются порошки с высокой дефектностью, и это, по мнению многих авторов, определяет многие их свойства. Так, в работе [80] порошки ZnO исследованы методом УФ-спектроскопии, и показано, что с увеличением продолжительности помола увеличивается поглощение в УФ- и видимой области.

Авторами статьи [81] показано, что материал рабочих тел мельницы оказывают влияние на чистоту получаемого порошка. Так, после помола ZnO

циркониевыми шариками были обнаружены примеси циркония в полученном порошке, причем с увеличением продолжительности помола концентрация примеси увеличивалась. Такой эффект, безусловно, является существенным недостатком данного метода и накладывает большие ограничения на его использование при получении наноматериалов. Как известно, даже незначительные примеси способны оказать существенное влияние на свойства ZnO, и, следовательно, усложняют задачу получения материалов с контролируемыми свойствами.

Большинство работ имеют общую структуру и мало различаются полученными результатами, примером таких публикаций могут послужить статьи [82 и 83]. Однако в работе [84] была проведена глубокая модификация метода высокоэнергетического помола, которая заключалась в использовании дополнительной ультразвуковой обработки. Авторам удалось в один этап получить ультрадисперсный порошок ZnO из металлического цинка. Помол проводили в водной среде, которая и обеспечила окисление цинка. Процесс окисления можно разделить на несколько этапов: столкновение частиц, химическая реакция под воздействием сил трения, адсорбция ZnO, следующее столкновение. Показано, что реакция окисления в ходе помола в водной среде может происходить и без воздействия ультразвука, однако максимальное значение доли ZnO, которое удалось достичь в данных условиях - 70%, в случае ультразвуковой обработки оно достигало 100%.

1.3. УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ V_2O_3 – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНИКИ

Применение V_2O_3 в современной технике и технологии можно разделить на два направления. Первое - использование V_2O_3 в составе композиционных материалов: ВТСП [85 и 86], катодов топливных элементов [87 и 88], хромофоров

нового поколения [89], варисторов [90]. Второе направление - использование Bi_2O_3 в виде простого вещества. Широкое применение ультрадисперсный Bi_2O_3 нашел в фотокатализе. Для улучшения его свойств применяют концепцию инженерии запрещенной зоны. Ее развивают в трех направлениях: первое – контроль ширины запрещенной зоны путем задания морфологии синтезируемых частиц, второе – синтез метастабильной фазы $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, которая, в зависимости от условий получения, имеет ширину запрещенной зоны на 0,25-0,30 эВ меньше, чем у $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, третье – декорирование частиц Bi_2O_3 различными наночастицами или, наоборот, использование Bi_2O_3 в качестве декорирующей добавки.

Для синтеза ультрадисперсного порошка Bi_2O_3 различной морфологии используют стандартные методы нанотехнологии. Так, в работе [91] были получены нановолокна Bi_2O_3 с использованием метода осаждения и гидротермальной обработки. На первом этапе путем взаимодействия нитрата висмута и сульфата натрия синтезировали волокна $\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})\text{SO}_4$ (Рис. 16а), которые были переведены в оксид висмута, путем взаимодействия с гидроксидом натрия в гидротермальных условиях (Рис. 16б). Фотокаталитические испытания показали, что полученный Bi_2O_3 во много раз превосходит по каталитической активности традиционный TiO_2 .

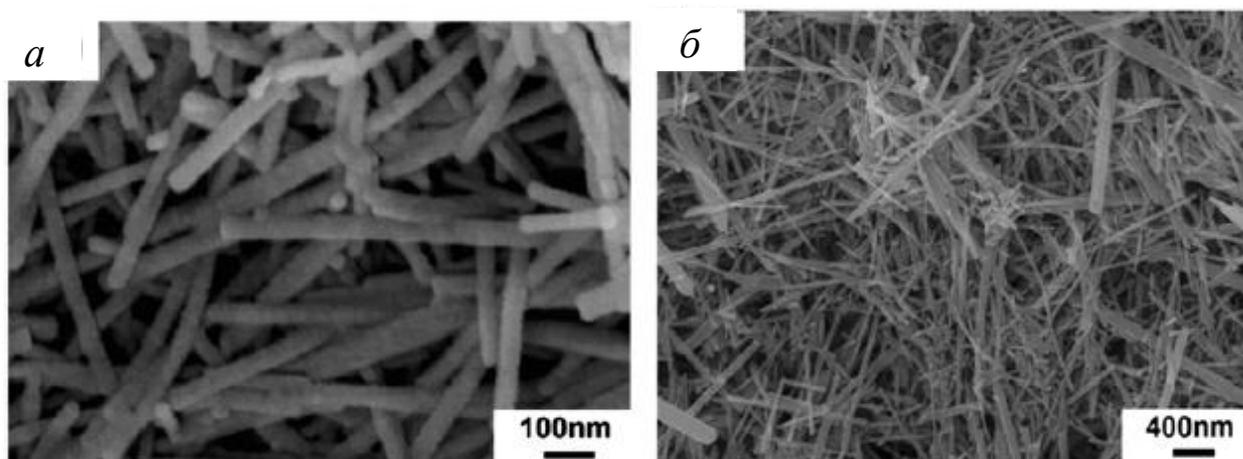


Рис. 16. ПЭМ микрофотографии волокон $\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})\text{SO}_4$ (а) и Bi_2O_3 (б).

Широко известным способом синтеза различных нановолокон является MOCVD (химическое газозапасное осаждение с использованием металл-органического прекурсора) метод. В работе [92] получены нановолокна Vi_2O_3 с использованием триметилвисмута и кислорода в качестве исходных. Показано, что, изменяя мольное отношение O_2/Ar в зоне реакции, можно влиять на фазовый состав порошка и контролировать соотношения α - и β -фаз. Аналогичная работа была проведена авторами статьи [93], где сообщалось о получении волокон Vi_2O_3 схожей структуры.

Гидротермальный метод синтеза отличается особой гибкостью при задании формы ультрадисперсных частиц. Изменяя условия синтеза, можно моделировать форму частиц в широком диапазоне. Так, в работе [94] была получена иерархическая структура: «микроцветки» α - Vi_2O_3 , размером 25-30 мкм (Рис. 17а), которые состояли из стержней с размерами 100-300 нм (Рис. 17б). С помощью фотолюминисценции было показано, что данная структура обладает высоким уровнем дефектности.

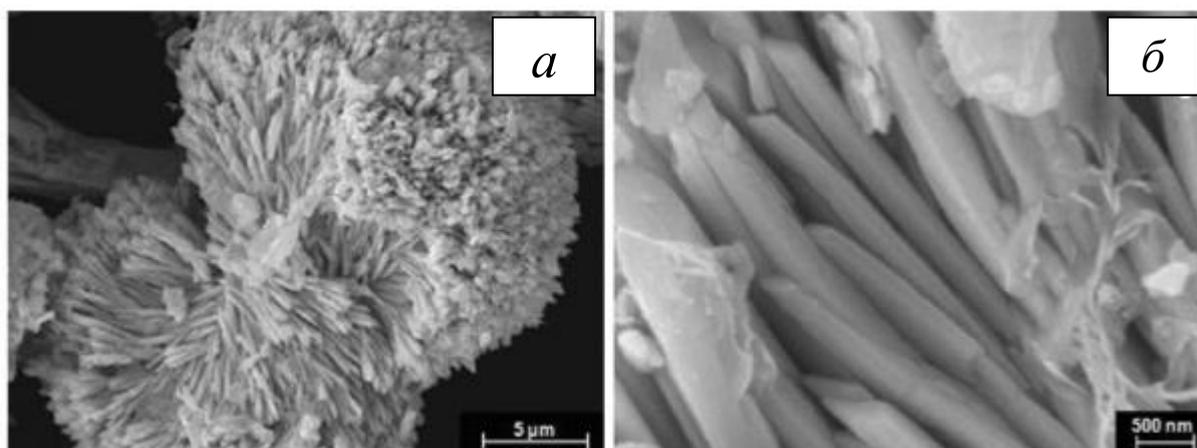


Рис. 17. ПЭМ микрофотографии «микроцветков» (а) и наностержней (б) Vi_2O_3

Важным для понимания закономерностей изменения морфологии в ходе получения ультрадисперсного Vi_2O_3 являются результаты, полученные в работе [95]. Изучен рост наночастиц в ходе титрования нитрата висмута гидроксидом натрия, в ходе которого были синтезированы основные нитраты висмута. Размер

и форма полученных частиц определялись соотношением NO_3^- и OH^- в растворе. Установлено, что нитрат-ионы способствуют росту частиц вдоль оси [001], при этом образуются частицы вытянутой формы, в то время как гидроксид-ионы подавляют рост вдоль этого направления, что приводит к формированию плоских частиц.

Авторы работы [96] также изучали зависимость морфологии частиц нанопорошка Bi_2O_3 от условий синтеза в ходе осаждения гидроксидом натрия, но в отличие от [95] в данном случае был использован полиэтиленгликоль в качестве дисперсанта. Получены сферические частицы Bi_2O_3 , имеющие достаточно узкое распределение по размерам по сравнению с частицами, полученными в большинстве работ.

Путем изменения концентрации полиэтиленгликоля и нитрата висмута можно изменять параметры распределения по размеру в очень широком диапазоне. Исследование полученных частиц методом УФ-спектроскопии показало значительный голубой сдвиг по сравнению с объемным оксидом висмута. В работе [97] исследовано влияние молекулярной массы полиэтиленгликоля на физико-химические свойства ультрадисперсного порошка Bi_2O_3 , полученного в ходе осаждения. Был использован полиэтиленгликоль с молекулярной массой 1000, 4000 и 6000. Четкой зависимости формы частиц от молекулярной массы полиэтиленгликоля не обнаружено, поглощение порошков в видимой и УФ-области наблюдалось практически одинаковое. Однако кривые окисления малахитового зеленого в присутствии полученных порошков Bi_2O_3 значительно отличались. После 150 мин. высокую активность в каталитическом окислении показал Bi_2O_3 , полученный с использованием ПЭГ-1000, с меньшей активностью проявил себя Bi_2O_3 , полученный с использованием ПЭГ-6000, и самую низкую активность наблюдали у Bi_2O_3 , полученного с использованием ПЭГ-4000, хотя уже после 300 мин. окисления концентрация малахитового зеленого была одинакова во всех случаях.

В работе [98] представлен способ получения наночастиц Bi_2O_3 методом лазерной абляции. Особенностью данного метода является высокая его

производительность, но одновременно с этим полученный Bi_2O_3 обладает широким распределением по размеру частиц, что требует специальной стадии разделения на фракции при использовании. Авторами показано, что при увеличении времени абляции поглощение света порошком увеличивается и данная зависимость носит линейный характер.

Как уже было сказано, одним из основных направлений инженерии запрещенной зоны Bi_2O_3 является направленный синтез β -фазы, так как она обладает меньшей шириной запрещенной зоны и большей активностью в фотокатализе по сравнению с α -фазой. β -Фаза является метастабильной, поэтому для ее получения часто используют нестандартные приемы синтеза. Так, в работе [99] прекурсор, полученный по стандартной методике, с использованием этиленгликоля, был подвергнут микроволновой обработке и прокален при температуре $300\text{--}350^\circ\text{C}$. Полученные чешуйки Bi_2O_3 имели размеры $50\text{--}250$ нм. Показано, что прокаленный при 300°C ультрадисперсный порошок полностью состоял из β -фазы, которая при повышении температуры прокаливания трансформировалась в α -фазу с более низкой каталитической активностью.

Авторы [100] использовали сольвотермальный метод с последующим прокаливанием для получения $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Были получены наносферы комплекса оксида висмута и этиленгликоля. Для получения $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ необходим восстановитель, в этом качестве была использована D-фруктоза. Были получены высокодисперсные сферы с размерами $50\text{--}200$ нм. Установлено, что условия синтеза не оказывают значительного влияния на физико-химические свойства полученного $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Однако, как и в предыдущей работе, показано, что при термообработке при температуре выше 300°C происходит резкое снижение поглощения в видимой области и каталитической активности вследствие уменьшения доли β -фазы.

Гораздо лучше удалось стабилизировать $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ авторам работы [101]. Используя метод электроформования прекурсора на основе полиакрилонитрила и нитрата висмута, удалось получить волокна $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ после прокаливания при 500°C . После прокаливания волокон при 550 и 600°C массовая доля α -фазы

составляла 14,4 и 23,3%, соответственно. Однако небольшое увеличение доли α -фазы приводило к значительному увеличению ширины запрещенной зоны и резкому снижению каталитической активности.

Иерархическая структура β - Vi_2O_3 была получена авторами статьи [102]. Методом электроосаждения, в ходе которого контролировали температуру и скорость нагрева, удалось получить «микроцветки», состоявшие из чешуек, толщиной около 10 нм (Рис. 18).

Методом лазерного осаждения были получены пленки, состоящие из смеси β - и δ - Vi_2O_3 [103]. При этом было установлено, что основным параметром, влияющим на морфологию пленок, является давление кислорода в зоне реакции. Оно определяет размер частиц, из которых сформирована пленка оксида висмута, и ширину запрещенной зоны, так как именно давление кислорода определяло динамику фазовых переходов.

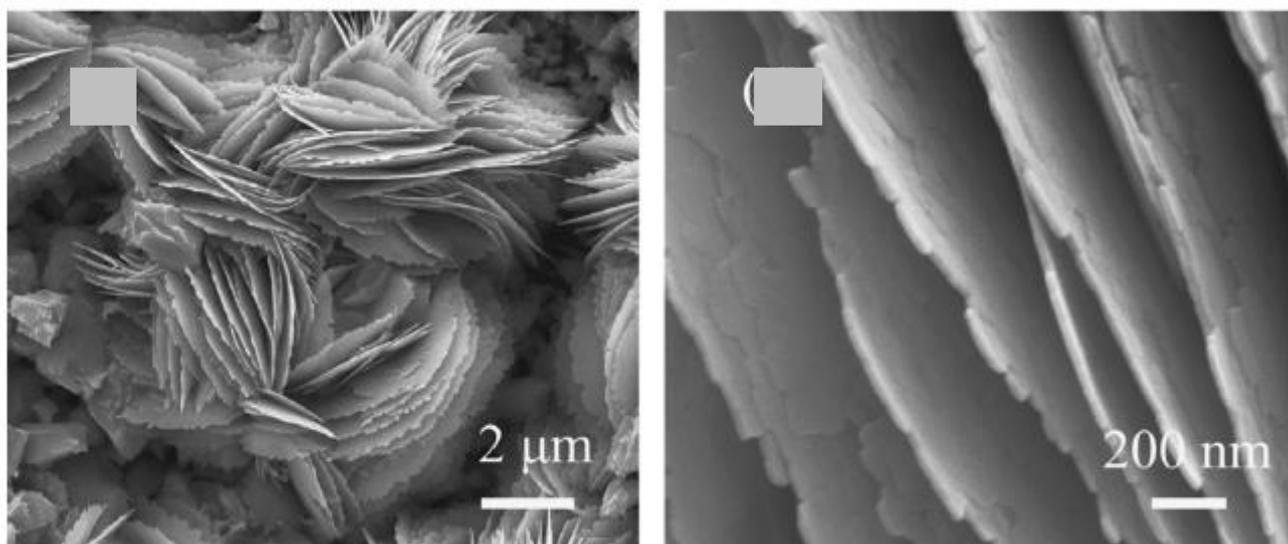


Рис. 18. Иерархическая структура β - Vi_2O_3 , полученного методом электроосаждения.

Третьим методом инженерии запрещенной зоны является допирование, и частным случаем допирования может являться декорирование частиц Vi_2O_3 или декорирование им наночастиц других оксидов. Особенно распространенным

допирующим элементом для Vi_2O_3 является CeO_2 , так как образующийся гетеропереход способен определять множество уникальных свойств [104].

Множество работ посвящено синтезу и исследованию таких композитов, и основной их задачей является контроль морфологии получаемых частиц. Методом соосаждения был получен композит $(1-x)\text{CeO}_2-x/2\text{Vi}_2\text{O}_3$ [105] с размером кристаллитов 10-20 нм в зависимости от содержания Vi_2O_3 . Установлено, что с увеличением доли Vi_2O_3 повышается каталитическая активность системы в конверсии метана и CO.

В работе [106] получен CeO_2 , декорированный Vi_2O_3 с использованием гидротермального метода в среде этиленгликоля и этанола. Установлено, что наличие этанола в реакционной смеси является основным параметром, который влияет на декорирование и формирование пористой иерархической структуры. Авторы предположили, что формирование описанной структуры определялось давлением паров этанола в ходе синтеза, и его изменение контролировало взаимное растворение прекурсоров. На Рис. 19 *а* представлена микрофотография, полученная методом ПЭМ, порошка $\text{Vi}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, синтезированного без этанола, и на Рис. 19 *б* - в присутствии этанола.

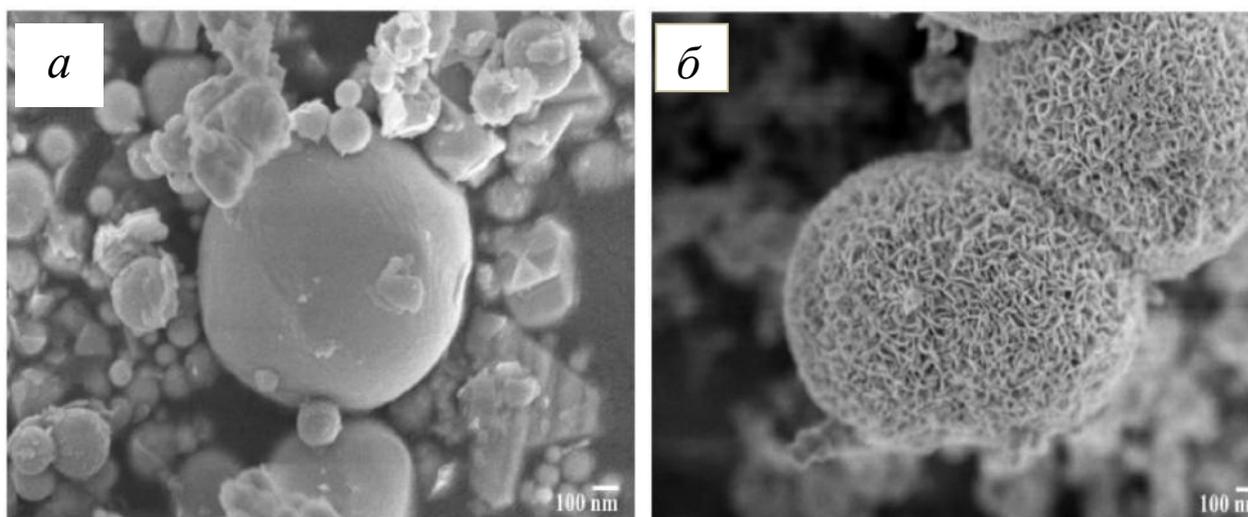


Рис. 19. ПЭМ Микрофотографии порошков $\text{Vi}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, полученных без этанола (*а*), в присутствии этанола (*б*) [106].

На микрофотографиях видно, что при наличии этанола в реакционной смеси поверхность частиц оксида церия покрыта пластинами оксида висмута, а при его отсутствии поверхность частиц ZnO чиста. Показано, что полученный в первом случае композит проявлял более интенсивное поглощение в видимой области, чем отдельные его составляющие (Рис 20).

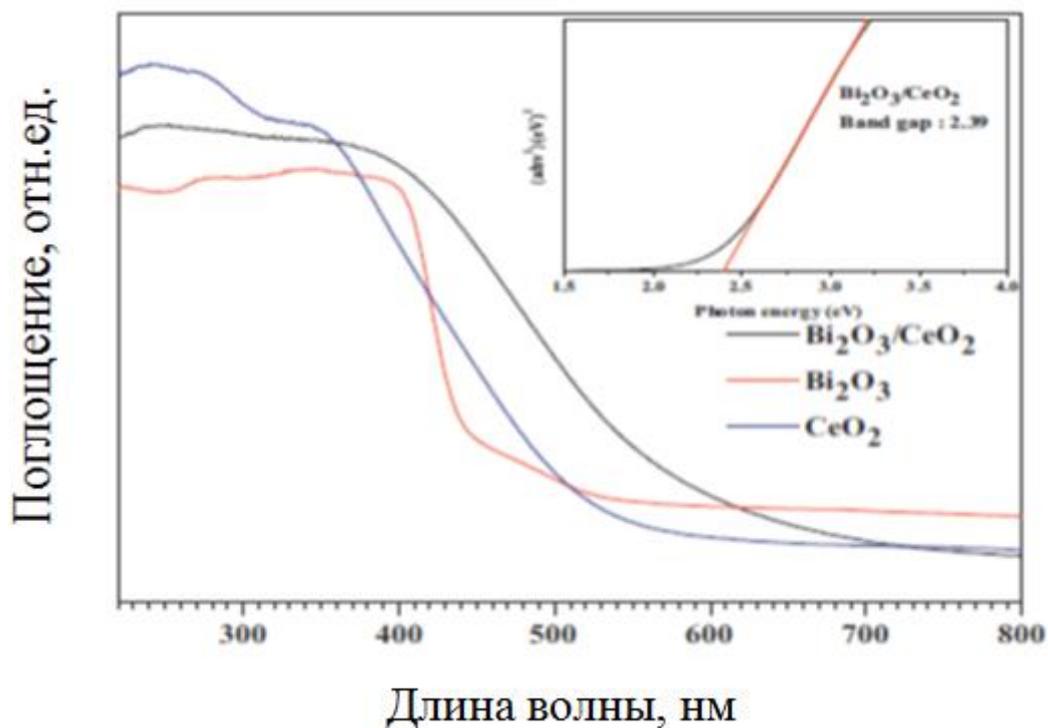


Рис. 20. УФ-Спектры поглощения композитов, полученных в статье [106].

1.4. ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ZnO: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЯ.

1.4.1. ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ТИПА «МЕТАЛЛ-ZnO»

В последние 10-15 лет ультрадисперсные гетероструктуры на основе ZnO привлекают большое внимание исследователей благодаря их уникальным физико-химическим свойствам: химическая инертность, большая ширина запрещенной

зоны и возможность контроля ее ширины в большом интервале величин энергии. Уникальные свойства этих материалов делают их очень привлекательными для практического использования в широком спектре областей техники и технологии.

Это прежде всего фотоэлектроды солнечных батарей, для обеспечения успешной работы которых ключевое значение имеет большая площадь поверхности, наличие прямых транспортных путей для фотовозбужденных электронов и эффективных центров рассеяния [112]. Однако, известно, что по эффективности ZnO (не более 4,7%) [113 и 114] уступает TiO₂ по причине своей химической нестабильности [115]. Поэтому внимание исследователей направлено на преодоление этих недостатков и повышение эффективности солнечных батарей на основе ZnO. Эти работы привлекают внимание технологов с точки зрения доступности сырья, и в то же время они имеют большое значение для исследований синтеза и свойств наноразмерных гетероструктур, а также для накопления фундаментальных знаний в области создания материалов с заданными свойствами. Особенно интересным является решение проблемы создания полупроводниковых наносистем с заданной шириной запрещенной зоны.

Для разработки новых материалов для высокоэффективных газовых датчиков, катализаторов и электрохромных устройств необходимо создание большого разнообразия ультрадисперсных полупродуктов. Для этой цели хорошо подходят порошки ZnO, состоящих из наночастиц, декорированных металлами. Так, авторами работы [116] получены нановолокна ZnO, декорированные платиной путем химически управляемого метода самосборки. Реакцию проводили с использованием гексахлорплатината (IV) водорода (H₂[PtCl₆]) в качестве источника металла, этиленгликоля в качестве золеобразователя и поливинилпирролидона в качестве осадителя. Предложенный метод синтеза позволяет получить наночастицы платины с очень узким распределением по размеру, при этом более 95% частиц имеют размеры 6±0,5 нм (Рис. 21).

Промотирующее действие платины на сенсорные свойства наночастиц ZnO связывают с узким распределением по размеру ее частиц, их высокой

дисперсностью и равномерным распределением по поверхности частиц ZnO. В работе [116] предложена модель процесса декорирования нановолокон ZnO, которая заключается в функционализации поверхности наночастиц платины молекулами поливинилпирролидона. Адсорбция происходит за счет взаимодействия атомов платины и азота в молекуле поливинилпирролидона [117].

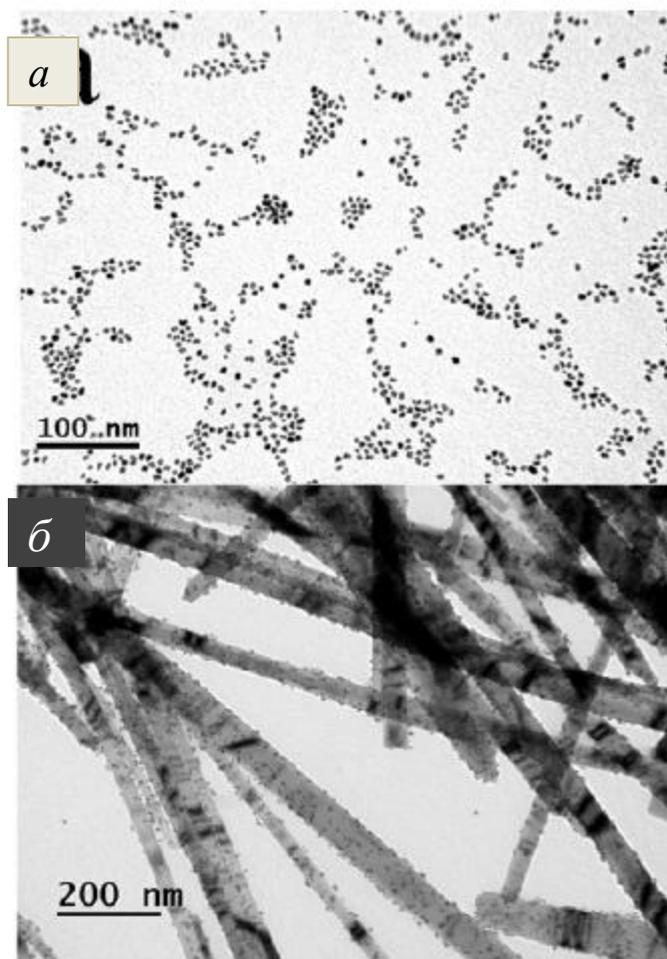


Рис. 21: *a* – микрофотография, полученная с помощью ПЭМ, наночастиц платины; *б* – микрофотография, полученная с помощью ПЭМ, декорированных платиной частиц ZnO

С помощью Фурье-ИК-спектроскопии было доказано, что взаимодействие платины с поверхностью ZnO происходит через атом кислорода, и связь формируется в ходе прокаливании при 400°C в течение 1 ч. Об этом

свидетельствуют сдвиги характеристичных полос в спектре композитного порошка, соответствующих комплексу N–H...O, циклу пирролидона и связи C=O до величин 1297, 1446 и 1663 cm^{-1} , соответственно (Рис. 22) [118 и 119].

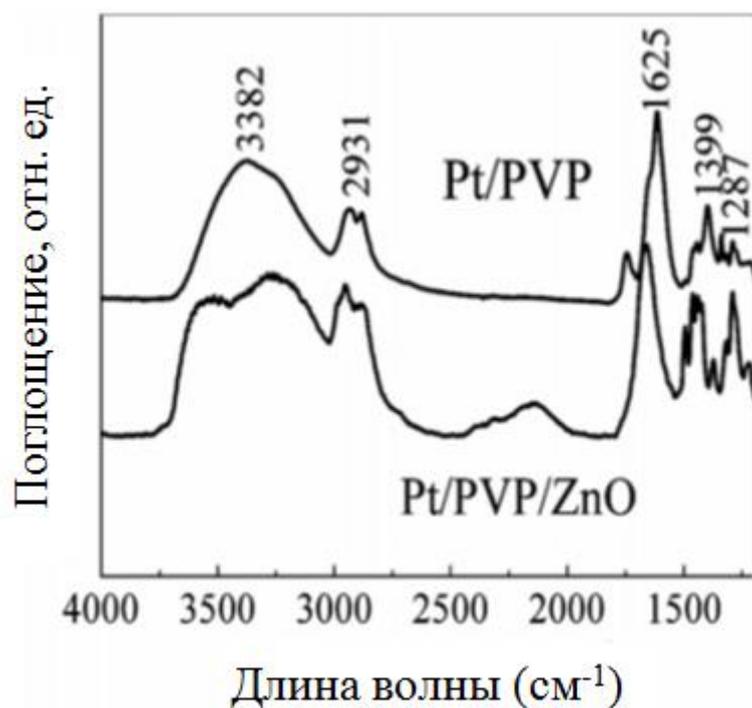


Рис. 22. Фурье-ИК-спектры комплексов платина-пирролидон (Pt/PVP) и платина-пирролидон-ZnO (Pt/PVP/ZnO)

Преимуществами данной методики являются «мягкие» условия синтеза и равномерное распределение декорирующих частиц по поверхности ZnO, которые можно контролировать в ходе синтеза путем изменения количества исходного соединения металла. Показано, что декорирование частиц ZnO значительно улучшает как сенсорные, так и фотокаталитические свойства порошков [116]. При исследовании каталитической эффективности чистого ZnO и декорированной системы на его основе в разложении родамина было установлено, что его конверсия составляла 77,0 и 95,6%, соответственно.

Установлено, что количество поливинилпирролидона и исходная концентрация платины оказывают влияние на морфологию полученного композита. При этом с помощью ПЭМ показано, что частицы платины

равномерно распределены по поверхности волокон ZnO. Изменение свойств композитной системы по сравнению с чистым ZnO авторы связывают с тем, что при высокой дисперсности и равномерной заселенности частицами платины поверхности ZnO области, охваченные межкристаллитными контактами, перекрываются и образуют непрерывную зону на поверхности толщиной L (Рис. 23а) с новыми электронными свойствами. В том случае, когда декорирующие частицы имеют широкое распределение по размеру и неравномерно распределены по поверхности ZnO формирования такой протяженной зоны со специфическим электронным строением не происходит (Рис. 23б).

В работе [120] сообщается о жидкофазном методе быстрого получения одномерных металл-металлоксидных гибридных наноструктур. Сначала на полимерной или кремниевой подложке получали «мокрым» методом наностержни ZnO, используя в качестве исходной соли нитрат цинка [121-124], затем на их поверхность наносили частицы платины. Было показано, что морфологию формирующихся частиц можно контролировать путем изменения pH среды и концентрации исходной соли в реакционной смеси.

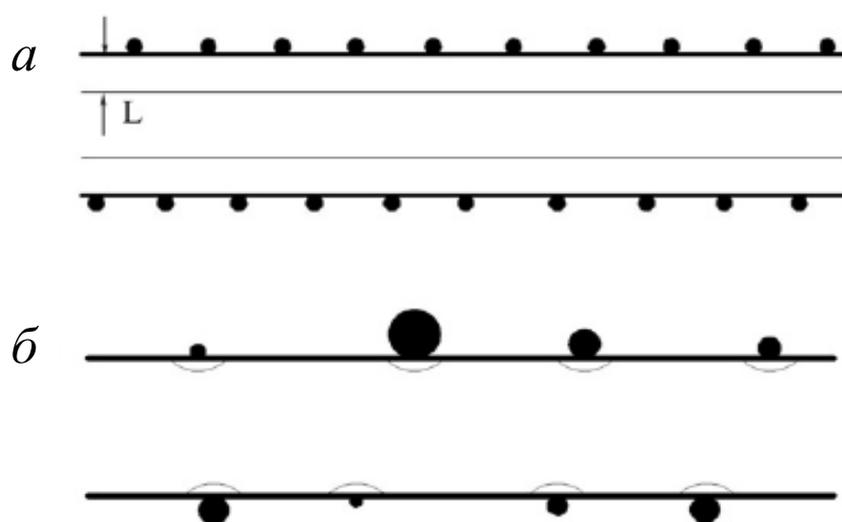


Рис. 23. Схема формирования специфической межзеренной области при равномерном распределении частиц платины по поверхности ZnO (а) и картина формирования локальных неперекрывающихся областей в случае неравномерного распределения декорирующих частиц (б).

В работе [125] сообщается о получении цепеобразных агрегатов частиц ZnO, декорированных наночастицами серебра в условиях неводного золь-гель синтеза. Влияние декорирования наночастицами металлического на поверхностный фотоиндуцируемый перенос заряда в ZnO было исследовано термоэлектрическим методом. Установлен факт электронного взаимодействия между Ag и ZnO при УФ-облучении, при этом металлическое серебро проявляет электроноакцепторные свойства и эффективно ингибирует рекомбинацию зарядов в ZnO. При воздействии видимого света наблюдали красный сдвиг, который был обусловлен наличием кластеров металлического серебра на поверхности ZnO. Показано, что каталитическая активность в разложении родамина 6G в воде наночастиц ZnO, декорированного 1 мол.% металлического серебра, кратно выше, чем у чистого ZnO (Рис. 24).

Наносферы ZnO, декорированные серебром, также были получены одноступенчатым гидротермальным методом с использованием триэтанолamina [126] (Рис. 25). Исследование полученных порошков методом УФ-спектроскопии показало, что чистый ZnO практически не поглощает в видимой области. В то же время на декорированных серебром наночастицах ZnO УФ-поглощение наблюдали (Рис. 26), причем обнаружена нелинейная зависимость константы скорости фотокаталитического разложения родамина от состава нанопорошка. Оптимальным для фотокатализа оказался состав $Ag/ZnO = 1/150$.

Аналогичные результаты получены в статье [127] по синтезу веретенообразных частиц ZnO с длиной 150-200 нм, которые декорированы частицами металлического серебра. Поливинилпирролидон и этиленгликоль были использованы в ходе декорирования в качестве структурообразующих агентов. Повышение концентрации металлического серебра, как и в предыдущей работе, приводило к более интенсивному поглощению в УФ- и видимой области.

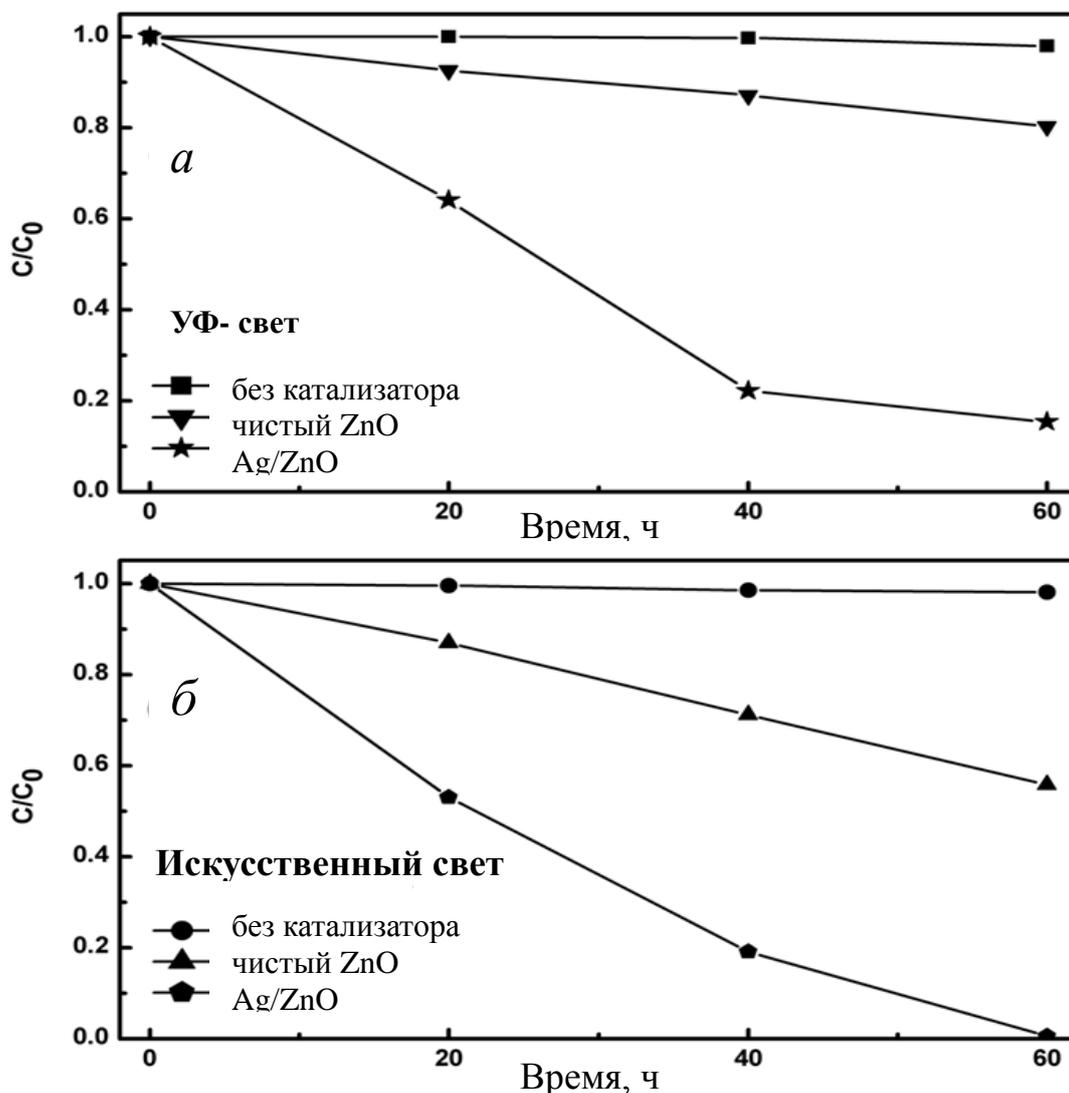


Рис. 24. Кинетика фотодegradации родамина 6G в воде в присутствии чистого ZnO и гетероструктуры Ag/ZnO под действием УФ-излучения с длиной волны 365 нм, (а) и ксеноновой лампы СНFХQ500W (б).

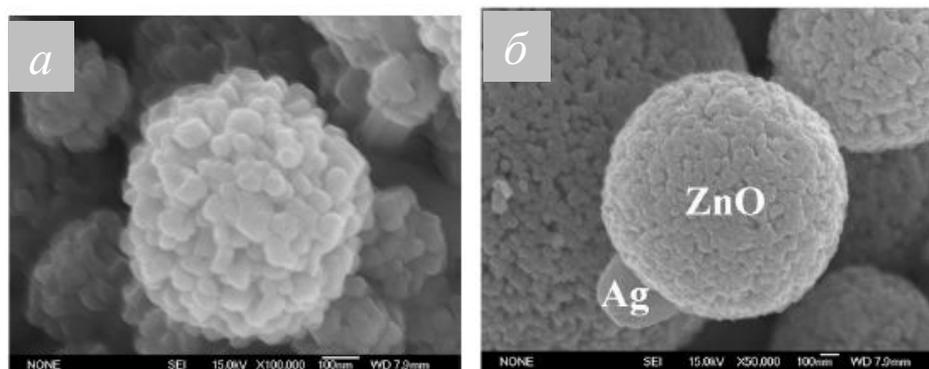


Рис. 25. ПЭМ микрофотографии сфер ZnO (а), сфер ZnO, декорированных серебром (б)

Фотокаталитические свойства полученных систем были исследованы в деградации метиленового синего. В работах [126 и 128] обнаружена нелинейная зависимость фотокаталитической активности от концентрации серебра в композите. Авторами предложена модель, согласно которой, красный сдвиг плазмонного пика Ag/ZnO свидетельствует о понижении электронной плотности на нанокристаллах серебра. При этом происходит уменьшение времени рекомбинации фотоиндуцируемых электронов и дырок, а также продолжительности жизни фотогенерируемых пар. При слишком плотном заселении поверхности ZnO частицами серебра доступ УФ-лучей к поверхности уменьшается, и снижается скорость фотодеградации красителя.

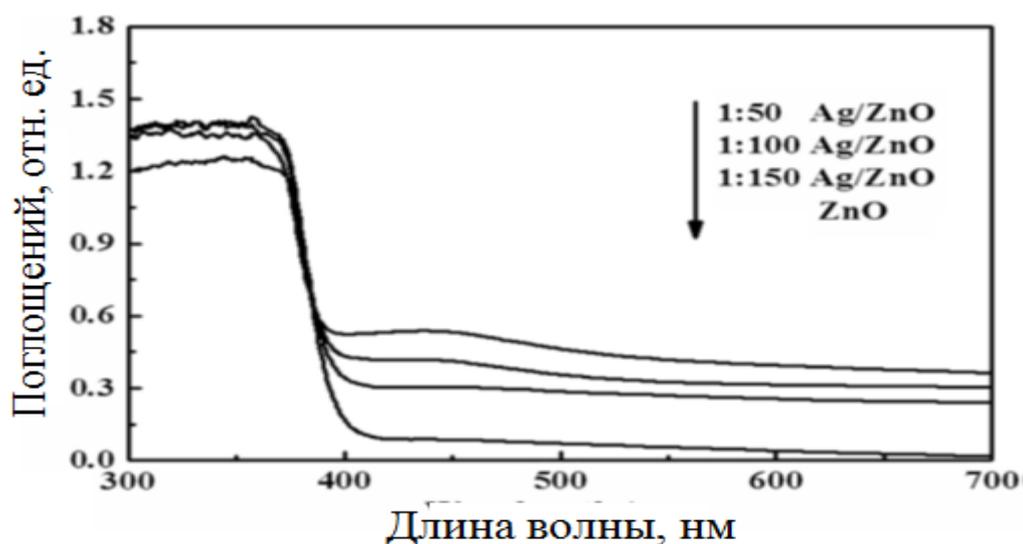


Рис. 26. Спектры диффузного поглощения и отражения в УФ-Вид.-области для чистого ZnO и композитов Ag/ZnO.

Фотокаталитические и антибактериальные свойства частиц ZnO, декорированных серебром, сравнивали с чистым ZnO, металлическим серебром и с их механической смесью [129]. Фотокаталитическая активность исследована на примере окисления Родамина Б. При увеличении содержания серебра в декорированной системе фотокаталитическая активность достигала максимума при 5 мас.%, а в случае механической смеси она уменьшалась линейно при увеличении содержания серебра [127]. Установлено, что антибактериальные

свойства ZnO, декорированного серебром, также проявляются значительно ярче, чем у механической смеси двух порошков. Это авторы связывают с повышением концентрации пероксид-иона при УФ-облучении в присутствии гетероструктуры Ag⁰-ZnO. Так же установлено, что нанопорошок ZnO, декорированный 5 мас.% Ag⁰, не уступает по антибактериальным свойствам чистому серебру.

Показано, что ZnO, декорированный серебром, может быть применен в водородной энергетике [130]. Синтезировали пирамидальные частицы ZnO (Рис. 27 а), которые затем декорировали частицами серебра (Рис. 27б). Исследование их активности в фотокаталитическом разложении воды показало, что выделение водорода на декорированных системах увеличивается с 5 ммол.×ч⁻¹ до 121 ммол.×ч⁻¹.

Авторами [131] волокна ZnO были выращены на волокнах SnO₂, после чего на них были химически нанесены частицы палладия путем распыления и последующего отжига при 700°C. на Рис. 28а показан общий вид этой разветвленной структуры. На Рис. 28б отчетливо видны темные декорирующие частицы на светлых волокнах SnO₂. Полученный материал испытали в качестве сенсора NO, и показали, что после декорирования его чувствительность возростала в 6-10 раз. Было изучено влияние термообработки на сенсорные свойства композита и установлено, что путем подбора температуры и продолжительности термообработки можно достичь оптимального уровня агломерации частиц палладия, который определяет сенсорные свойства полученной гетерогенной наноструктуры.

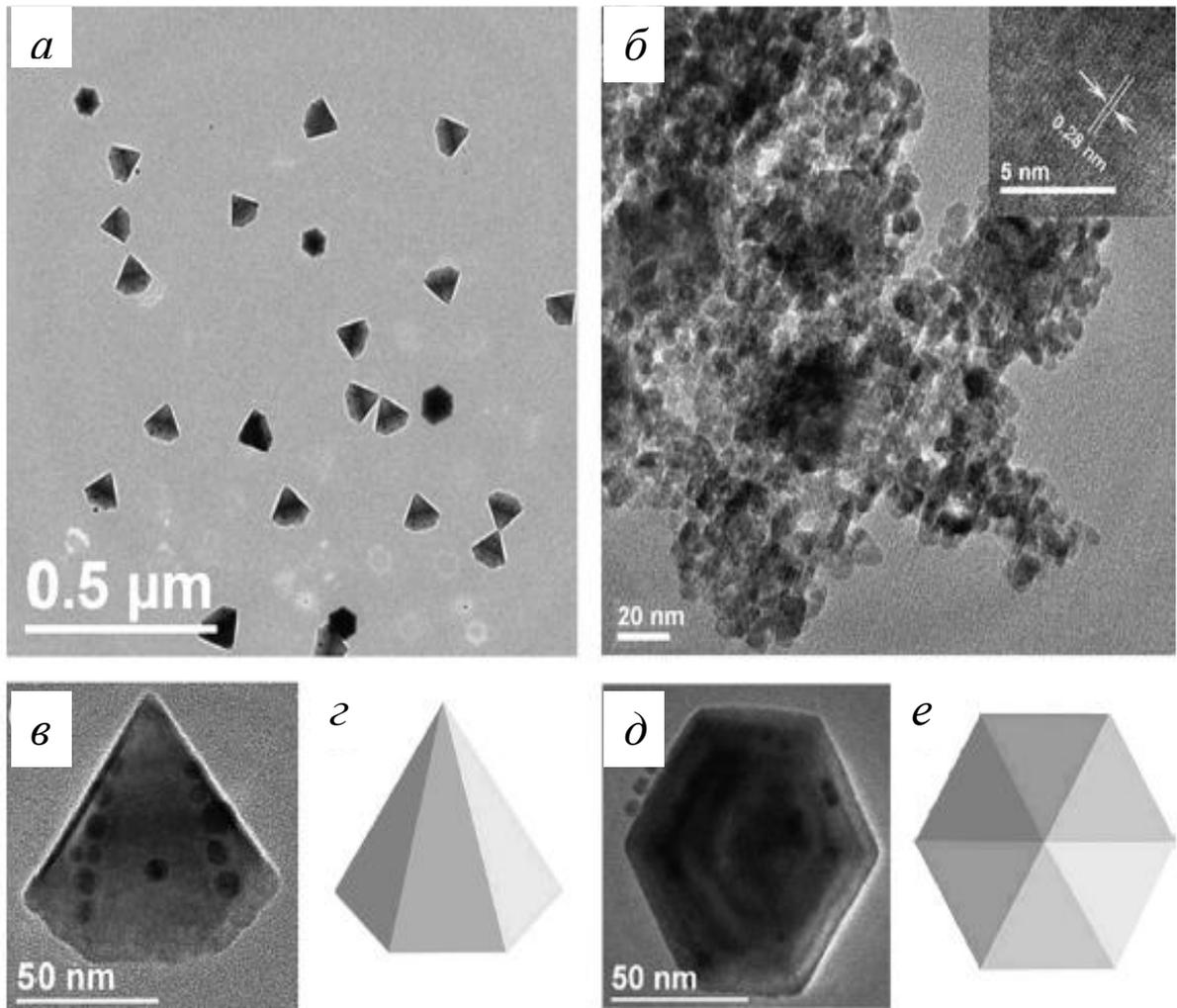


Рис. 27. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, пирамидальных частиц ZnO (а), композита Ag/ZnO (б) и отдельной частицы: вид спереди (в), вид сверху (д), а также соответствующие им геометрические схемы (з) и (е).

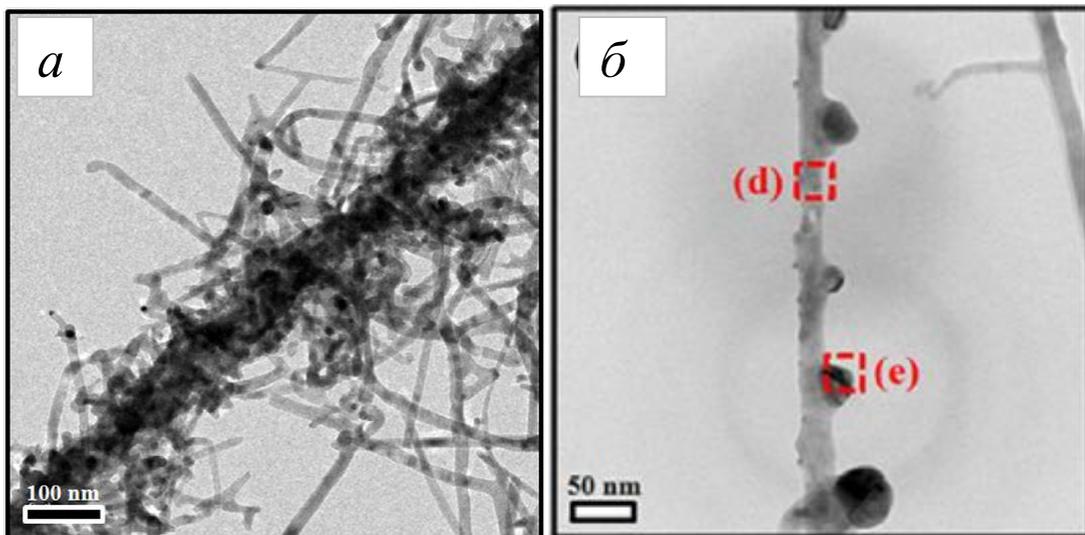


Рис. 28. ПЭМ микрофотографии системы Pd/ZnO/SnO₂ [131].

1.4.2. ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ТИПА «ОКСИД МЕТАЛЛА – ZnO»

Помимо декорирования частиц ZnO металлами большое внимание исследователи уделяют его декорированию неметаллическими частицами. В статье [132] был получен композит ZnO/CdS/PbS методом последовательной ионной адсорбции слоя и последующего осаждения на поверхность наночастиц ZnO стержней полупроводников CdS и PbS (метод SILAR). Данный композит был испытан в качестве материала электродов солнечных батарей.

Получены композиты ZnO/CdS, ZnO/PbS, ZnO/CdS/PbS, ZnO/PbS/CdS, и их свойства изучены методом УФ-спектроскопии. Показано, что по сравнению с волокнами чистого ZnO в спектрах композитов наблюдается красный сдвиг и увеличение интенсивности поглощения в ряду $I_{\text{ZnO/CdS}} < I_{\text{ZnO/PbS}} < I_{\text{ZnO/PbS/CdS}} < I_{\text{ZnO/CdS/PbS}}$. Испытание полученных композитов в качестве электродов для солнечных батарей показало, что КПД изменяется с той же тенденцией: максимальный - у композита ZnO/CdS/PbS. Свойства этого композита можно объяснить тем, что полученное сочетание полупроводников формирует ступенчатую структуру, состоящую из запрещенных зон (Рис. 29), что увеличивает поглощение в видимой области. Установлено, что обратный порядок декорирования частиц ZnO ухудшает электронные свойства композита.

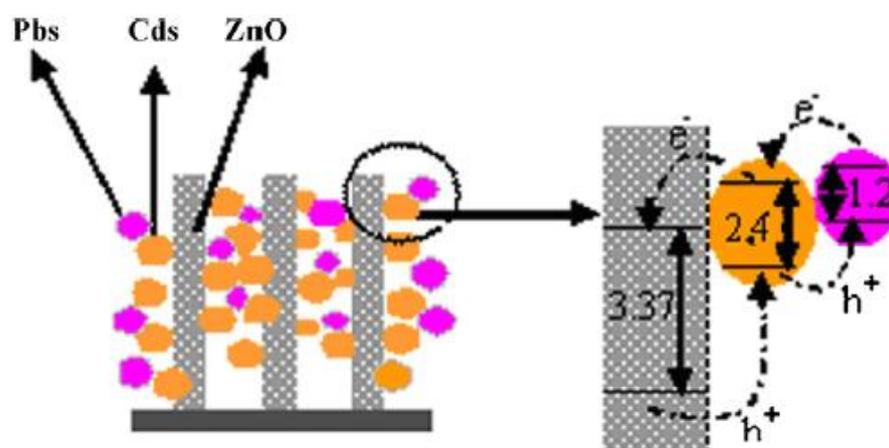


Рис. 29. Схема зонной структуры композита ZnO/CdS/PbS

В работе [133] для получения декорированных стержней, состоящих из ZnO, допированного алюминием, был использован метод последовательной ионной адсорбции и последующей химической реакции (SILAR), как и в работах [134 и 135]. Декорирование проводили путем обработки наностержней ZnO водородом и затем растворами нитрата свинца и сульфида натрия. Нанесение повторяли от 5 до 20 раз; структура при этом менялась существенно, что иллюстрируют микрофотографии на Рис. 30, а размер кристаллитов PbS увеличивался от 9,4 до 12,1 нм, соответственно. Исследование полученных композитов методом УФ-спектроскопии показало, что при увеличении количества PbS поглощение усиливается, при этом наблюдается красный сдвиг. Также было установлено, что с увеличением количества PbS уменьшается ширина запрещенной зоны.

Волокна ZnO были декорированы сульфидами ZnS или PbS [136]. Суть предложенного метода заключается в том, что сначала был синтезирован композит состава ZnO/ZnS путем гидротермальной обработки ZnO в тиацетамиде при 90°C в течение 3 ч. Для получения композита ZnO/PbS процесс катионного обмена проводили путем гидротермальной обработки ZnO/ZnS в растворе нитрата свинца. Покрытия из PbS наносили послойно, высушивая каждый предыдущий слой при 60°C.

В результате исследования полученных порошков комплексом инструментальных методов (СЭМ-ЭДС, ПЭМ высокого разрешения) было сделано предположение, что синтезированная система представляла собой композит типа ядро/оболочка. В центре - стержень ZnO, который является проводником электронов, а оболочка PbS проявляет высокую фотохимическую эффективность. Таким образом, данную гетероструктуру можно рассматривать как прототип фотоэлектрического устройства.

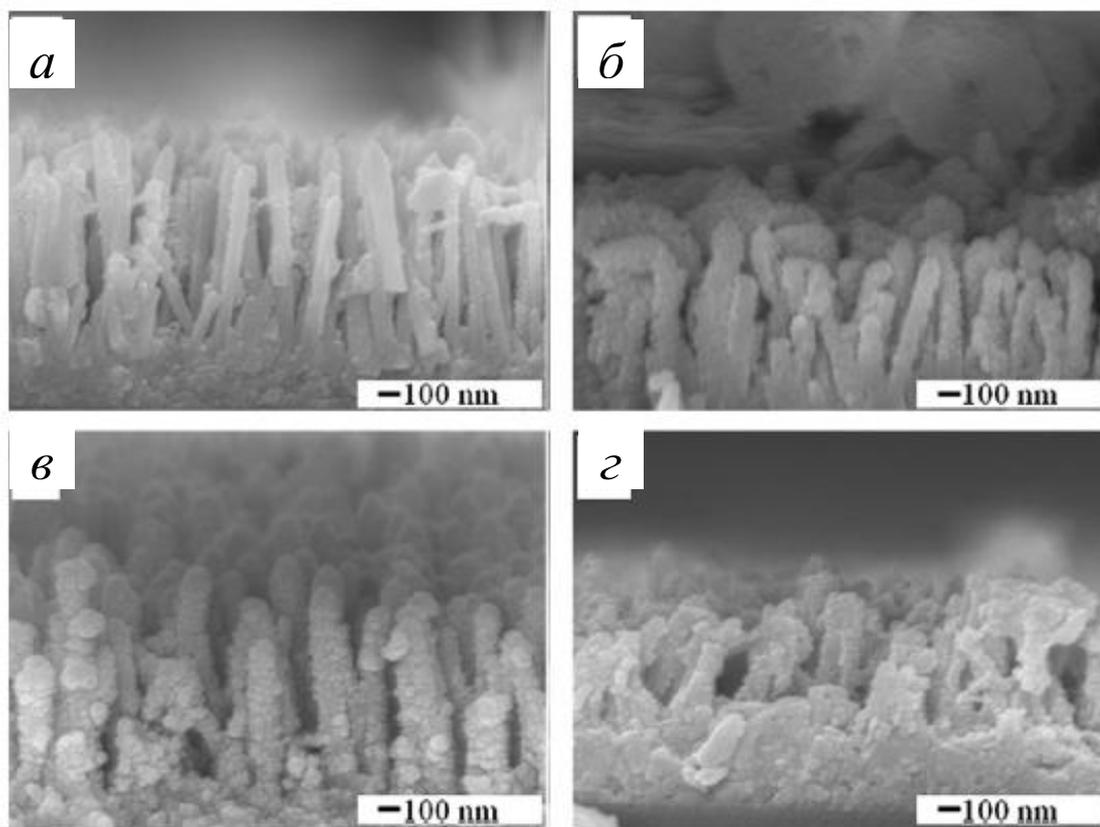


Рис. 30. Микрофотографии волокон ZnO после 5 (а), 10 (б), 15 (в) и 20 (г) циклов нанесения PbS.

Гибридные структуры на основе нанопроволок ZnO и Ti/TiO₂-пленок различной толщины (6, 10 и 20 нм) были получены с использованием метода электронно-лучевого физического осаждения [137]. На Рис. 31 показано строение стежня ZnO, декорированного кислород-дефицитным слоем аморфного TiO_x. Известно, что чистый ZnO является типичным проводником n-типа, и при УФ-облучении на его поверхности происходит образование пары «электрон-дырка». При нанесении на поверхность ZnO Ti-содержащего слоя толщиной 10 нм происходит формирование TiO_x (x<2), обладающего в стационарном состоянии кислородными вакансиями. В результате происходит формирование электронных свойств композита как проводника p-типа. Установлено, что при увеличении толщины Ti-содержащего слоя до 20 нм содержание кислорода в нем увеличивается, и его состав приближается к формуле TiO₂. При этом уменьшение доли кислородных вакансий снижает УФ-чувствительность системы.

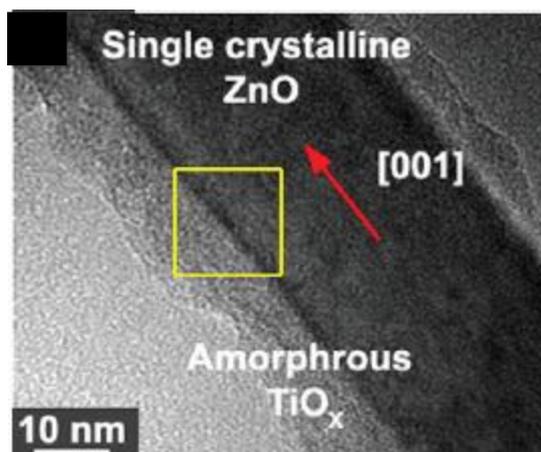


Рис. 31. Микрофотография волокна ZnO, декорированного слоем аморфного TiO_x.

В работе [138] описано получение материала для солнечных батарей на основе ZnO, покрытого анатазом TiO₂ или аморфным Al₂O₃ путем нанесения атомных слоев. Показано, что использование анатаза позволяет увеличить удельную поверхность наностержней ZnO и, соответственно, эффективность солнечных батарей на 2,5%.

Гидротермальный синтез был использован для нанесения слоя MgO толщиной 8 нм на стержни ZnO при температуре ниже 100°C [139]. Показано, что включение MgO в материал солнечных батарей позволяет повысить их эффективность на 400% по сравнению с чистым ZnO. Это связывают с туннелированием электронов через оболочку MgO, нанесенную на поверхность стержней ZnO.

С использованием «мокрых» методов на наностержни ZnO был нанесен слой In₂O₃ толщиной ~20 нм с дырочным проводником состава CuSCN. Установлено, что обжиг при умеренных температурах приводит к повышению эффективности преобразования солнечной энергии [140].

В работе [141] для моделирования гетероперехода в системе ZnO/CdSe/CuSCN в качестве абсорбента электронов был выбран CdSe с шириной запрещенной зоны 1,7 эВ. С помощью электрохимических приемов и распылительного пиролиза на поверхность стержней ZnO были нанесены три соответствующих слоя, и гетеропереход p-CuSCN/n-ZnO обеспечивал

высокоэффективное электрическое поле в интерфейсе. На Рис. 32 показан внешний вид полученного композита, и отчетливо виден декорирующий слой CdSe на поверхности стержней ZnO.

Гидротермальным методом [142] были получены наностержни ZnO длиной ~300 нм на допированной фтором подложке из SnO₂. На их поверхность с помощью плазменного напыления наносили слой TiO₂ в модификации анатаза. Авторы показали, что использование этого метода позволяет контролировать толщину стержней и слоя TiO₂ на его поверхности с точностью до 1 нм. Последний предназначен для разделения зарядов и подавления поверхностной рекомбинации. Повышение эффективности работы такого материала может достигать 200%.

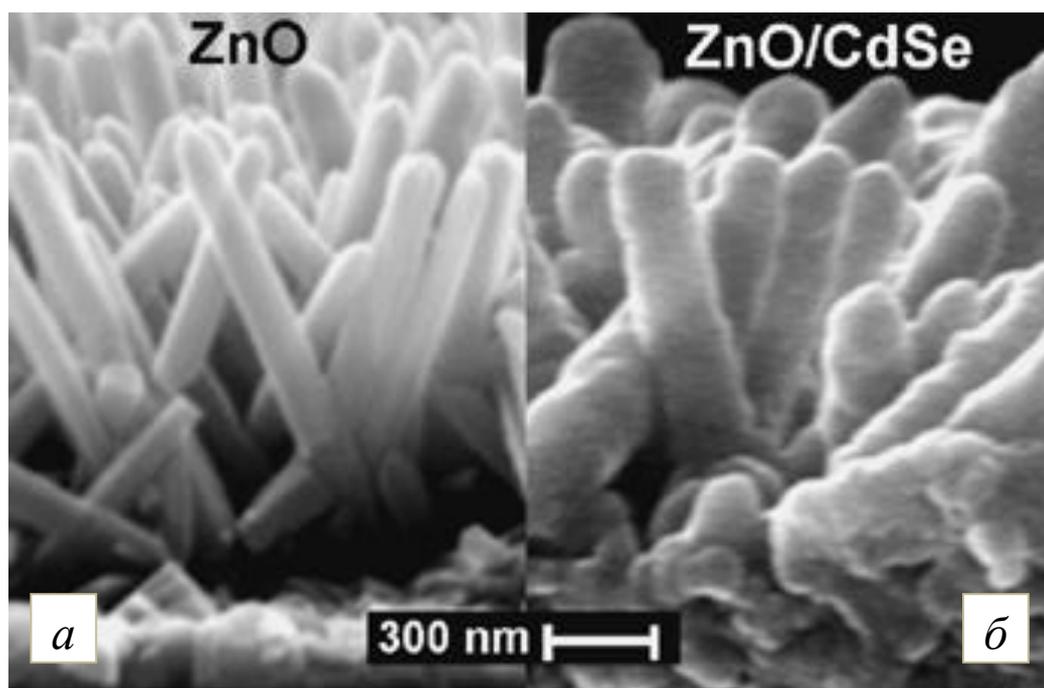


Рис. 32. ПЭМ микрофотографии стержней ZnO (а) и стержней ZnO, декорированных CdSe (б)

Для синтеза декорированной композиции на основе ZnO был использован спиртовой раствор ацетата цинка [143]. Сначала этот раствор наносили на кварцевую подложку, и затем при прокаливании (350°C) получали зерна ZnO, а затем из водного раствора нитрата цинка с использованием ГМТА в качестве

структурообразующего агента выращивали стержни ZnO. Процесс гидротермального синтеза проводили при температуре 90°C в течение 1 ч в автоклаве. Далее на полученные стержни методом напыления в течение 75 и 150 сек. наносили TiO₂ (анатаз) в виде покрытий толщиной 5 и 10 нм, соответственно (Рис. 33). Исследование фотолюминисценции на декорированных наностержнях показало, что ее интенсивность увеличивается во всем диапазоне в 5-6 раз, особенно в ультрафиолетовой области. Так, величина фототока для чистого ZnO и декорированного в течение 75 и 150 сек. составляла 5 мА до 19 мА и 52 мА, соответственно.

Помимо основы для декорирования ZnO может быть использован в качестве декорирующей добавки. Авторами статьи [144] была предложена методика получения иерархической структуры, в которой волокна поликарбоната были декорированы волокнами ZnO. Продемонстрированы возможности «мокрых» методов в тонком контроле роста, размеров и пропорций формируемых наностержней (Рис. 34). Декорирование проводили следующим образом: поликарбонатные волокна подвергали гидротермальной обработке в среде золя, полученного из раствора нитрата цинка, гексаметилентетрамина и полиэтиленimina. Разработанная методика позволяет получать супергидрофобные поверхности. Так, если угол смачивания водой для чистой поликарбонатной подложки составлял 83°, то после нанесения волокон он увеличивался до 130°, а после нанесения волокон ZnO он составлял 150°.

В работе [145] наночастицы ZnO сначала покрывали несколькими слоями полиэлектролита поли(4-сульфонат натрия) или поли(диаллилдиметиламмоний хлорид)а, после чего на их поверхность наносили SiO₂. В результате получали частицы типа «ядро-оболочка».

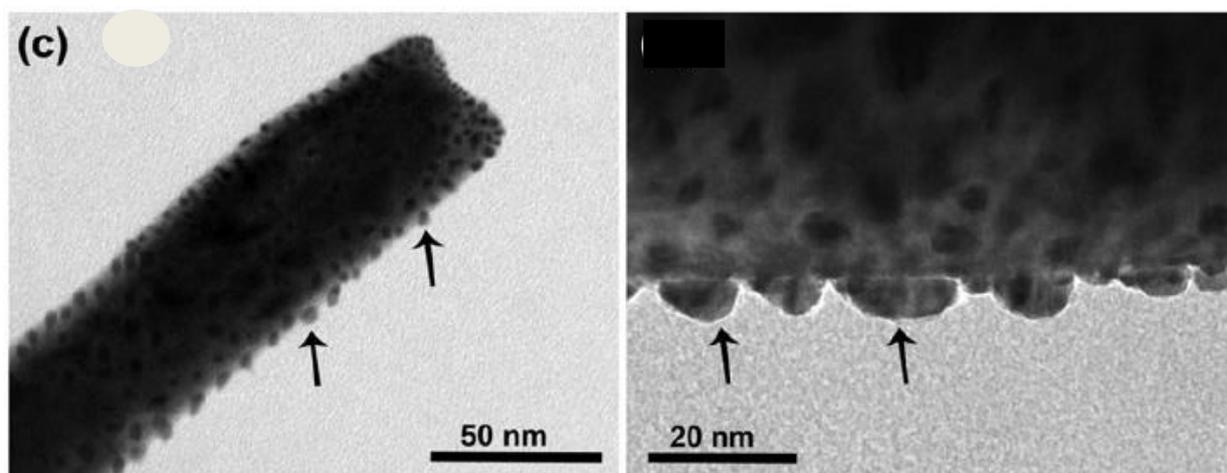


Рис. 33. ПЭМ Микрофотографии волокна ZnO, декорированного TiO₂.

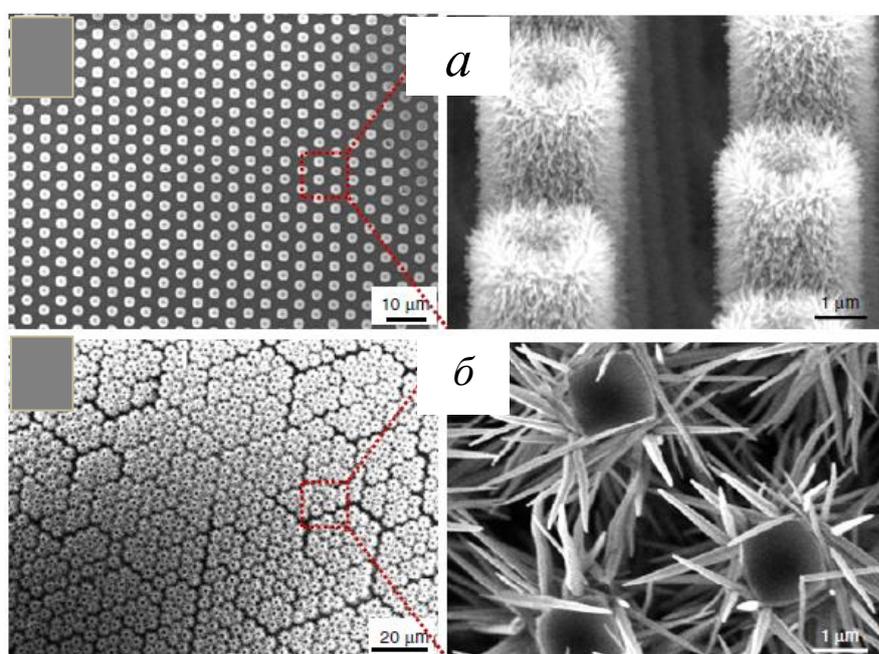


Рис. 34. СЭМ Микрофотографии полимерных волокон, декорированных волокнами ZnO в различных условиях

Устойчивый к УФ-излучению текстиль был получен путем нанесения на него частиц ZnO/SiO₂, затем поверхность была гидрофобизована с помощью органосилов с длинной углеводородной цепочкой. Невосприимчивость к УФ-облучению была обеспечена экранированием фоточувствительных частиц ZnO оболочкой SiO₂. На Рис. 35 представлены микрофотографии, полученные с

помощью ПЭМ, наночастиц чистого ZnO (а) и композита ZnO/PE_j/SiO₂ (б), где j – количество слоев полиэлектролита. Сравнение фотографий хорошо показывает равномерное многослойное покрытие частиц ZnO в композите, и что его частицы действительно имеют вид «ядро-оболочка».

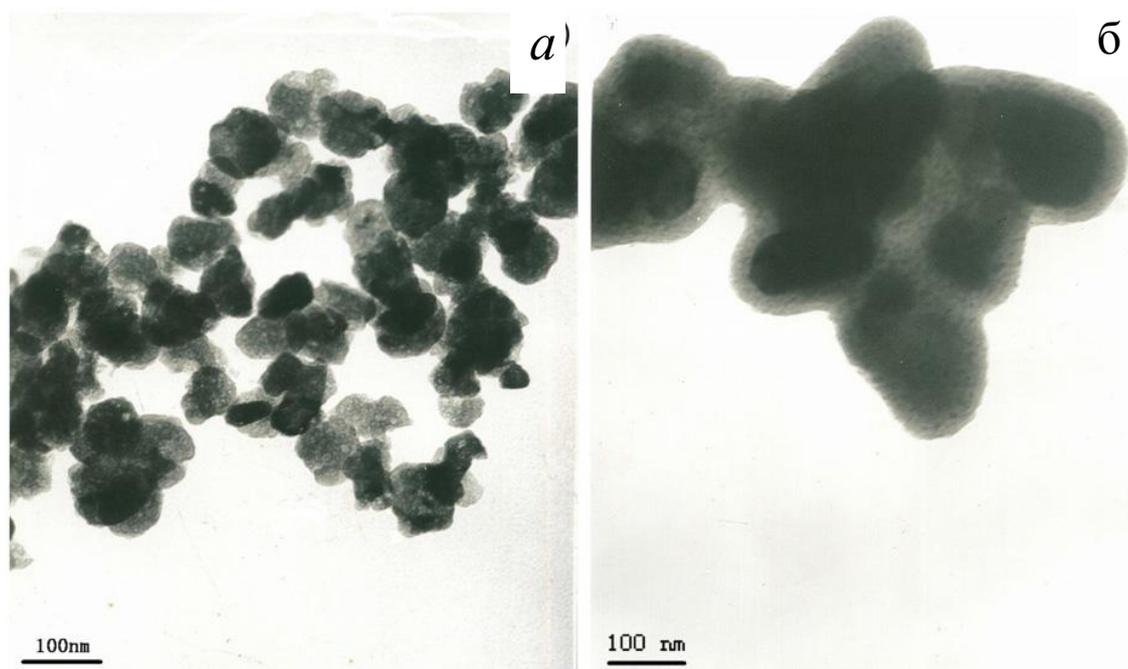


Рис. 35. Микрофотографии, полученные методом ПЭМ, чистого ZnO (а) и композита ZnO/PE_j/SiO₂, где j – количество слоев полиэлектролита (б).

Декорирование наностержней ZnO полуовальными частицами Cr₂O₃ с продольным размером 3-8 нм было проведено путем термического испарения CrCl₂ при 630°C [146]. Однако при температуре процесса 670°C покрытие представляло собой сплошной слой толщиной 30-40 нм. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведено сравнение степени окисления хрома в обоих композитах. Показано, что в обеих системах хром присутствует в виде Cr₂O₃. Содержание хрома в этом состоянии в декорированной системе составляло 11,8 ат.%, а в системе «ядро-оболочка» - 18,8 ат.%.

В работе [147] нанокompозит Bi₂O₃/ZnO был получен путем комбинирования гидротермального метода и химического осаждения. Сначала ультрадисперсный ZnO получали гидротермальным методом из продажного ZnO

в автоклаве при 180°C с использованием 30%-ной перекиси водорода. Затем на наностержни ZnO методом химического осаждения наносили Bi_2O_3 с использованием нитрата висмута и аммиачной воды. На заключительной стадии синтеза композит прокаливали при температуре 400°C. В результате были получены наностержни ZnO, декорированные частицами Bi_2O_3 с размерами 20-25 нм. Установлено, что частицы Bi_2O_3 равномерно распределены по поверхности ZnO. Полученный композит был испытан в качестве фотокатализатора окисления фенола и метилпарабена. Установлено практически полное окисление фенола и 76%-ное окисление метилпарабена в течение 360 мин. на ZnO, декорированном 1 ат.% Bi_2O_3 .

Моноклинный $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, покрытый ZnO, был получен с использованием золь-гель метода [148]. Авторы показали, что чистый Bi_2O_3 в катализе подвергается быстрой деградации с образованием неактивного соединения $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Тестирование Bi_2O_3 , декорированного 5 вес.% ZnO, в фотокатализе разложения фенола, метил оранжевого и метиленового голубого показало, что наличие ZnO не оказывает существенного влияния на формирование каталитически неактивного $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, однако, снижения каталитической активности не наблюдается по сравнению с чистым Bi_2O_3 .

Гетероструктура ZnO– In_2O_3 в виде наностержней получена на кремниевой основе методом химического испарения, также был изучен механизм ее формирования. Начинается процесс с подачи реагентов в парообразном состоянии в зону реакции. Затем происходят нуклеация и формирование капель In_2O_3 , которые играют роль автокатализатора. На следующем этапе Zn-содержащий реагент растворяется в каплях на поверхности подложки, т.е. происходит его диффузия внутрь капель. На заключительном этапе происходит осаждение Zn-содержащих частиц внутри капли и анизотропный рост кристаллов ZnO между катализатором и наноструктурой в системе жидкость - твердая фаза [149].

Методом фотолюминисценции были показаны различия в оптических свойствах чистого ZnO и гетероструктуры ZnO- In_2O_3 . На Рис. 36 показаны

спектры люминесценции для чистого ZnO и гетероструктуры ZnO-In₂O₃. В спектре наностержней наблюдается интенсивная полоса в области 382 нм и слабая – в видимой области, 480 нм. Эту часть спектра называют краевой и связывают с рекомбинацией свободных экситонов в результате экситон-экситонного столкновения.

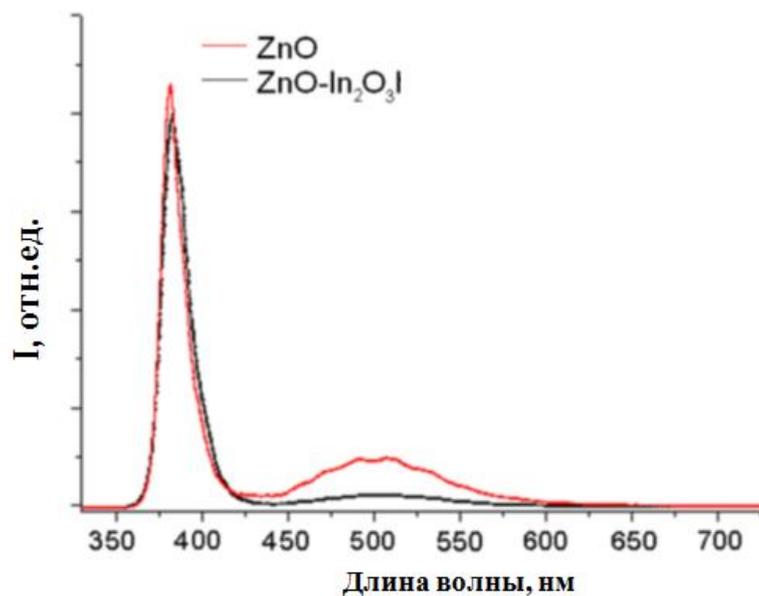


Рис. 36. Спектры фотолюминесценции для гетероструктуры ZnO-In₂O₃ и чистого ZnO.

Так же уникальные фотолюминисцентные свойства продемонстрировал ZnO, декорированный Al₂O₃, при этом интенсивность фотолюминисценции возростала в 18 раз [150].

1.5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Литературный поиск показал, что синтез, а так же моделирование и изучение свойств композитов на основе оксидов цинка и висмута привлекает интерес множества ученых, возрастающий год от года. Этот вид композитов имеет широчайший спектр применения во множестве отраслей производства

полупроводников, малоразмерных варисторов, солнечных батарей и лазеров, сверхпроводников, устройств для спинтроники, пьезоэлектроники, медицины, широкого спектра фотокатализаторов и др. Однако несмотря на большое количество работ, тему оксидов цинка, висмута и композитов на их основе нельзя считать исчерпанной, так как появляющиеся новые результаты все больше доказывают не только актуальность тематики, но и ставят новые задачи перед фундаментальными исследованиями. Слабо освещены в современной литературе вопросы влияния условий синтеза на морфологию полученного композита и его свойства, особенности механизма формирования наночастиц в гетерогенных системах, характер физико-химического взаимодействия различных фаз в композитах. При всем многообразии методов, какими можно получить наноструктурированные ZnO и Bi_2O_3 и композиты на их основе, в настоящее время трудно найти технологически приемлемую лабораторную технологию, позволяющую производить большие количества порошковых полупродуктов с высокой воспроизводимостью их физико-химических характеристик. Одним из важнейших показателей технологической приемлемости лабораторного метода являются его экономичность, экологичность, уровень сложности и стоимость необходимого оборудования. Для решения этих задач большое значение приобретает использование новых научных принципов создания актуальных ультрадисперсных полупродуктов, основанных на приемах молекулярного дизайна.

Глава 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез ультрадисперсных порошков оксидов

Bi, Ce, Cr, Cu, Ni, Y, Zn и Zr

2.1.1. Оксид висмута

В качестве источника висмута использовали пентагидрат нитрата $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4110-75) в виде 0,05М раствора, приготовленного с использованием деионизованной воды, полученной на установке обратного осмоса Raifil. Раствор получали при постоянном перемешивании (400-600 об./мин.) и подогреве (60-80°C) на магнитной мешалке в течение 30-40 мин. В качестве структурообразующих компонентов были использованы гексаметилентетрамин (ГМТА) или моноэтаноламин (МЭА) и ацетилацетон (АсАс) при мольных отношениях ГМТА/Bi и АсАс/Bi, равных 1–3, также МЭА/Bi, равном 2. Золеобразование проводили при температуре 85-90°C и перемешивании на магнитной мешалке в течение 30-40 мин. Затем реакционную смесь упаривали при температуре 93-95°C при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (400-600 об./мин) до образования геля. Полученный гель переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку на воздухе при 500°C в течение 1 ч. Всего было получено 8 образцов порошков Bi_2O_3 .

2.1.2. Оксид церия

В качестве источника церия использовали гексагидрат нитрата $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (CAS 10277-43-7) в виде 0,05М раствора, приготовленного с использованием деионизованной воды. Раствор получали при постоянном перемешивании (600 об./мин.) и подогреве (60-70°C) на магнитной мешалке в

течение 20-30 мин. В качестве структурообразующих компонентов были использованы ГМТА и АсАс при мольном отношении ГМТА/АсАс/Се, равном 1. Золеобразование проводили при температуре 85-90°C и перемешивании на магнитной мешалке в течение 30-40 мин. Затем реакцию смесь упаривали при температуре 93-95°C при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (600 об./мин) до образования геля. Полученный гель переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку на воздухе при 500°C в течение 1 ч. Всего было получен 1 образец порошков СеО₂.

2.1.3. Оксид хрома

В качестве источника хрома использовали гексагидрат хлорида CrCl₃×6H₂O (ГОСТ 4473-78) в виде 0,05М раствора, приготовленного с использованием деионизованной воды. Раствор получали при постоянном перемешивании (600 об./мин.) и подогреве (60-70°C) на магнитной мешалке в течение 20 мин. В качестве структурообразующих компонентов были использованы ГМТА и АсАс при мольных отношениях ГМТА/Сr и АсАс/Сr, равных 1–3. Золеобразование проводили при температуре 85-90°C и перемешивании на магнитной мешалке в течение 30 мин. Затем реакцию смесь упаривали при температуре 93-95°C при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (600 об./мин) до образования геля. Полученный гель переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку при 500°C в течение 1 ч. Всего было получено 9 образцов порошков Cr₂O₃.

2.1.4. Оксид меди

В качестве источника меди использовали тригидрат нитрата Cu(NO₃)₂×3H₂O (ГОСТ 4163-78) в виде 0,05М раствора, приготовленного с использованием деионизованной воды. Раствор получали при постоянном перемешивании (600 об./мин.) и подогреве (60-70°C) на магнитной мешалке в течение 30 мин. В

качестве структурообразующих компонентов были использованы ГМТА и АсАс при мольном отношении ГМТА/АсАс/Сu, равном 1. Золеобразование проводили при температуре 85-90°C и перемешивании на магнитной мешалке в течение 30-40 мин. Полученную реакционную смесь упаривали при температуре 93-95°C и постоянном перемешивании на магнитной мешалке (400 об./мин) до тех пор, пока не начинался резкий подъем температуры (экзотермический эффект), который сопровождался загустеванием смеси с образованием геля. Полученный гель переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку при 500°C в течение 1 ч. Был получен 1 образец порошка CuO.

2.1.5. Оксид никеля

В качестве источника никеля использовали гексагидрат нитрата $Ni(NO_3)_2 \times 6H_2O$ (ГОСТ 4055-78) в виде 0,05М раствора, приготовленного с использованием деионизованной воды. Раствор получали при постоянном перемешивании (600 об./мин.) и подогреве (60-70°C) на магнитной мешалке в течение 30 мин. В качестве структурообразующих компонентов были использованы ГМТА и АсАс при мольном отношении ГМТА/АсАс/Ni, равном 1. Золеобразование проводили при температуре 85-90°C и перемешивании на магнитной мешалке в течение 30-40 мин. Затем реакционную смесь упаривали при температуре 93-95°C при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (600 об./мин) до образования геля. Полученный гель переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку на воздухе при 500°C в течение 1 ч. Был получен 1 образец порошка NiO.

2.1.6. Оксид иттрия

В качестве источника иттрия использовали гексагидрат нитрата $Y(NO_3)_3 \times 6H_2O$ (CAS 13494-98-9) в виде 0,05М раствора, приготовленного с

использованием деионизованной воды. Раствор получали при постоянном перемешивании (600 об./мин.) и подогреве (60-70°C) на магнитной мешалке в течение 30 мин. В качестве структурообразующих компонентов были использованы ГМТА и АсАс при мольном отношении ГМТА/АсАс/У, равном 1. Золеобразование проводили при температуре 85-90°C и перемешивании на магнитной мешалке в течение 30-40 мин. Затем реакцию смесь упаривали при температуре 93-95°C при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (600 об./мин) до образования геля. Полученный гель переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку при 500°C в течение 1 ч. Был получен 1 образец порошка Y_2O_3 .

2.1.7. Оксид цинка

В качестве источника цинка были использованы соли: гексагидрат нитрата $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ (Acros, CAS 10196-18-6), гептагидрат сульфата $ZnSO_4 \times 7H_2O$ (ГОСТ 4174-77), дигидрат ацетата $(CH_3COO)_2Zn \times 2H_2O$ (ГОСТ 5823-78), и пальмитат $(C_{16}H_{31}O_2)_2Zn$ (CAS 4991-47-3). Исходные растворы этих солей с концентрацией 0,20-0,25М приготавливали с использованием деионизованной воды. В синтезах, как правило, для получения водно-органической мезофазы были использованы водно-спиртовая смеси состава вода – этанол (пропанол) с объемным отношением 50/50 или 75/25. Растворы соли получали при постоянном перемешивании (200-400 об./мин.) и подогреве (60-80°C) на магнитной мешалке в течение 30-40 мин. В качестве структурообразующего компонента были использованы ГМТА или ДМОА при мольных отношениях ГМТА/Zn и ДМОА/Zn, равных 1-3. Золеобразование проводили при температуре 85-90°C и перемешивании на магнитной мешалке в течение 30-40 мин. Так же использовали АсАс в качестве золеобразователя. Полученную реакцию смесь упаривали при температуре 93-95°C и постоянном перемешивании на магнитной мешалке (400 об./мин.) до образования геля. Полученный гель переносили в фарфоровую

или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку при 500°C в течение 1 ч. Всего было получено 16 образцов порошков ZnO.

2.1.8. Оксид циркония

В качестве источника циркония использовали октагидрат нитрата цирконила $ZrO(NO_3)_2 \times 8H_2O$ (CAS 131-23-4) в виде 0,05M раствора, приготовленного с использованием деионизованной воды. Раствор получали при постоянном перемешивании (600 об./мин.) и подогреве (60-70°C) на магнитной мешалке в течение 30 мин. В качестве структурообразующих компонентов был использован моноэтаноламин (МЭА) при мольном отношении МЭА/Zr, равном 1. Золеобразование проводили при температуре 85-90°C и перемешивании на магнитной мешалке в течение 30-40 мин. Затем реакцию смесь упаривали при температуре 93-95°C при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (600 об./мин) до образования геля. Полученный гель переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку при 500°C в течение 1 ч. Был получен 1 образец порошка ZrO_2 .

2.2. Синтез ультрадисперсных порошков бинарных металл-оксидных систем

2.2.1. Бинарные оксиды на основе ZnO

Для получения бинарных оксидных систем на основе ZnO были использованы нанопорошки ZnO (500°C), синтезированные описанным выше способом, со средним размером кристаллитов 29-32 нм (по данным рентгеновской дифракции). Приготовленные описанными выше способами золи, содержащие ионы металлов (Me: Bi, Ce, Cr, Cu, Ni, Y или Zr), наносили на прокаленный порошок ZnO. Реакционные смеси были составлены так, что атомарное отношение Bi/Zn в них составляло 3/95, и для всех остальных случаев атомарное

отношение Me/Zn составляло 2/95. Полученную реакцию смесь обрабатывали при перемешивании (600 об./мин.) и подогреве (85-90°C) в течение 40-45 мин. Затем ее упаривали при температуре 93-95°C и перемешивании на магнитной мешалке (600 об./мин) до образования геля. Полученный гель переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку при 550°C в течение 1 ч. Всего было получено 7 образцов порошков бинарных систем на основе ZnO.

2.2.2. Бинарные оксиды на основе Bi_2O_3

Бинарные металл-оксидные наносистемы на основе Bi_2O_3 были синтезированы из смешанных золь, полученных описанным выше способом и содержащих кроме ионов висмута ионы металлов (Me: Ce, Cr, Cu, Ni, Y, Zr). Атомарное отношение Me/Bi в реакционных смесях соответствовало 2/3. Полученную реакцию смесь обрабатывали при перемешивании (600 об./мин.) и подогреве (85-90°C) в течение 40-45 мин. Затем синтезированный золь упаривали при температуре 93-95°C и перемешивании на магнитной мешалке (600 об./мин) до образования геля. Полученный гель переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку при 500°C в течение 1 ч. Всего было получено 6 образцов порошков бинарных систем на основе Bi_2O_3 .

2.2.3. Бинарные оксиды на основе Ce, Y и Zr (твердые растворы)

Ультрадисперсные порошки твердых растворов на основе ZrO_2 с брутто формулами $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0,25, 0,37, 0,5, 0,75$) и $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0,25, 0,5, 0,75$) были синтезированы из смешанных золь, приготовленных с соблюдением указанных выше пропорций. Полученный смешанный золь обрабатывали при перемешивании (600 об./мин.) и подогреве (85-90°C) в течение 40-45 мин. Затем синтезированный золь упаривали при температуре 93-95°C и перемешивании на

магнитной мешалке до образования геля. Полученный гель переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку при 500°C в течение 1 ч. Всего было получено 7 образцов порошков твердых растворов $Ce_xZr_{1-x}O_2$ и $Y_xZr_{1-x}O_2$.

2.2.4. Синтез ультрадисперсных порошков тройных оксидных систем

Для получения тройных оксидных систем на основе ZnO были использованы прокаленные нанопорошки ZnO (500°C), синтезированные описанным выше способом, со средним размером кристаллитов 30-40 нм (по данным рентгеновской дифракции). Приготовленные описанными выше способами смешанные золи, содержащие ионы висмута (Bi^{3+}) и ионы металла (Me) из следующего ряда: Ce, Cr, Cu, Ni, Y, Zr, наносили на прокаленный порошок ZnO. Субстраты были составлены так, что атомарное отношение Bi/Zn в них составляло 3/95, и для всех остальных металлов атомарное отношение Me/Zn составляло 2/95. Полученную реакцию смесь обрабатывали при перемешивании (600 об./мин.) и подогреве (85-90°C) в течение 40-45 мин. Затем ее упаривали при температуре 93-95°C и перемешивании на магнитной мешалке (600 об./мин) до образования геля. Полученный гель переносили в фарфоровую или корундовую чашку и помещали в печь, где проводили термообработку при 550°C в течение 1 ч. Всего было получено 6 образцов порошков тройных систем на основе оксидов цинка и висмута.

2.3. Инструментальные методы исследования синтезированных оксидов металлов

2.3.1. Рентгеновская дифракция

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОМ-3М с использованием CuK_{α} - и CoK_{α} -излучения с привлечением картотеки JCPDS для

идентификации фаз. Средний размер кристаллитов, микродеформация и концентрация допирующих атом в решетке были рассчитаны методом Ритвельда.

Метод Ритвельда заключается в итерационной процедуре минимизации отклонения экспериментальной дифрактограммы от расчетной, Φ [151]. Расчет отклонения Φ проводили по формуле (1).

$$\Phi = \sum w_i (I_{\text{эксп}} - I_{\text{теор}})^2 \quad (1)$$

i - номер экспериментальной точки в положении 2θ

$I_{\text{эксп}}$ - интенсивность отраженного луча, измеренная при 2θ

$I_{\text{теор}}$ - расчетная интенсивность отраженного луча при 2θ

w - статистический вес ($1/I_{\text{эксп}}$)

Верхний предел обнаружения размера кристаллита по данным рентгеновской дифракции

Ширина рефлекса – ширина рефлекса прямоугольного профиля, у которой максимальная и интегральная величины интенсивности равны соответственно максимальной и интегральной интенсивности экспериментальной линии

Интегральная ширина линии – отношение площади рефлекса к ее высоте.

B_p - физическая ширина линии

B_g - инструментальная ширина линии

Для определения размера кристаллита требуется, чтобы инструментальная ширина не была во много (2-3) раза больше физической ширины линии. Основной вклад в инструментальную ширину линии дает угловая ширина приемной щели h/R_g , где h – ширина щели (0,5 мм, для используемых условий съемки), R_g – радиус гониометра (192 мм, для используемых условий съемки).

Примем условие для определения размера кристаллита $B_p > B_g$

$$B_p = \frac{\lambda}{D \cdot \cos \theta} \quad B_g = \frac{3 \cdot h}{4 \cdot R_g} \quad (2)$$

D – размер кристаллита

λ – длина волны рентгеновского излучения

θ – угол Брэгга

$$\frac{\lambda}{D \cdot \cos \theta} > \frac{3 \cdot h}{4 \cdot Rg} \text{ отсюда} \quad (3)$$

$$D < \frac{4 \cdot \lambda \cdot Rg}{3 \cdot \cos \theta \cdot h} \quad (4)$$

Съемка проводилась начиная с величины $2\theta = 10^\circ$, поэтому максимально возможный размер кристаллита, который можно определить равен 80 нм для медного и 93 нм для кобальтового рентгеновского излучения.

2.3.2. Электронная микроскопия

Морфологию полученных порошков исследовали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ, соответственно). Были использованы сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss NVision 40-38 и просвечивающие электронные микроскопы Philips EM-301 и LEO 912 ab Omega Carl Zeiss.

2.3.3. Исследование поверхности и пористости порошков

Исследование поверхности и пористости порошков проводили на установке Tri Star 3000 фирмы Micromeritics по кривым адсорбции-десорбции азота. Удельную поверхность определяли методом Бранаура-Эммета-Теллера (БЭТ), а распределение пор по размерам – методом Баррета-Джойнера-Халенда (БДХ) при температуре -196°C .

2.3.4. Фурье-ИК-спектроскопия

Исследование порошков методом Фурье-ИК-спектроскопии проводили на ИК-микроскопе HYPERION-2000, сопряженным с Фурье-ИК-спектрометром IFS-66 v/s Bruker (кристалл Ge, 150 сканов, разрешение 4 см^{-1}).

2.3.5. УФ-Вид.-спектроскопия

Полученные порошки исследованы методом УФ-спектроскопии на спектрометре Cary 4000 (Varian, Inc., Австралия). Спектральный диапазон: 300-800 нм; спектральное разрешение: 0,01 нм.

Исследуемые порошковые образцы были запрессованы в таблетки KBr (так как он прозрачен для света в используемом интервале длин волн) диаметром 10 мм и толщиной 3 мм, содержание исследуемого порошка составляло 3 масс. %. Допустимость такой методики обусловлена тем, что KBr прозрачен в интервале длин волн от 250 нм до 20 мкм, а наши измерения проводились в интервале от 300 до 800 нм. Для нивелирования эффекта отражения света от зерен KBr его спектр вычитали из полученного спектра образца. Для определения ширины запрещенной зоны использован метод J.Таус (Tauc plot method). Тауком, Девисом и Моттом было предложено для расчета ширины запрещенной зоны полупроводников использовать формулу (2):

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (5)$$

E_g – ширина запрещенной зоны

h - постоянная Планка

ν - частота колебаний

α - коэффициент поглощения

n – величина, определяемая структурой запрещенной зоны полупроводника

$n = 1/2$ - доля прямого разрешенного перехода для ZnO [152]

A - коэффициент пропорциональности.

Согласно методу Таука [153], экспериментально полученный УФ-спектр поглощения был перенесен в координаты $(h\nu\alpha)^{1/n} - h\nu$. Далее ширину запрещенной зоны определяли по графику (Рис. 37).

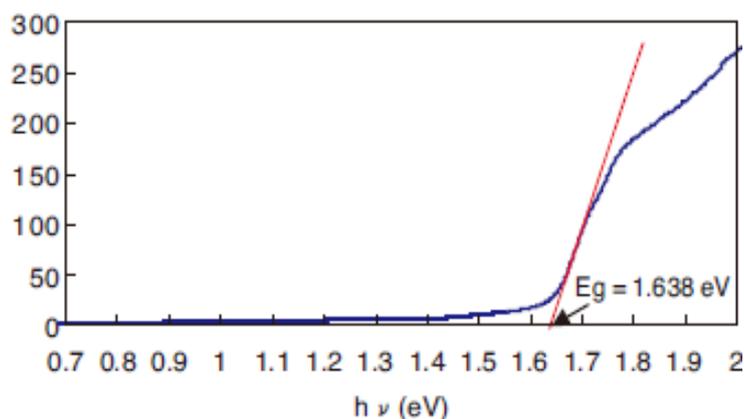


Рис. 37. Схема определения ширины запрещенной зоны

С использованием метода наименьших квадратов получен ряд линейных многочленов, при помощи которых определена ширина запрещенной зоны ZnO в синтезированных композитах, установлено, что при этом коэффициент детерминации $R^2 \geq 0,99$ (Приложение 6).

2.3.6. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)

Спектры КРС при возбуждении лазером с длиной волны 514 нм были получены на установке с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10, 2КВUВ (2048x512) (Princeton Instruments) с системой отрезающих фильтров для подавления возбуждающих лазерных линий. Источником возбуждающего света служили лазеры STABILITE 2017, компании Spectra.

Спектральный диапазон	200 – 700 нм
Спектральное разрешение	1 см ⁻¹
Лазерное возбуждение спектра	514 нм
Пространственное разрешение	1 – 2 мкм

Глава 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ^{1,2}

Для синтеза ультрадисперсных порошков 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. Использование низкомолекулярных соединений дает ряд преимуществ: экологическая приемлемость, отсутствие необходимости в использовании особых условий при работе с ними, возможность более тонкого моделирования структуры коллоидной системы.

На Рисунке 38 представлена схема модифицированного золь-гель метода.



Рис. 38. Схема разработанного золь-гель метода

¹ Трусова Е.А., **Вохминцев К.В.**, Хрущева А.А., Писарев С.А. // Химическая технология. 2013. – Т.5. – С. 269–279.

² Trusova E.A., **Vokhmintcev K.V.**, Zagainov I.V. //Nanoscale Research Letters. 2012–7:58(5 pp).

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

3.2. СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ZnO^{1,2}

На примере синтеза нанопорошка ZnO продемонстрирована гибкость разработанного золь-гель метода. Для установления влияния состава реакционной смеси на физико-химические свойства полученных порошков ZnO варьировали мольные отношения стабилизаторов и AcAc, с одной стороны, и цинка – с другой. В сводной Таблице 2 приведены эти мольные отношения, а также фазовый состав и размер кристаллитов, по данным рентгеновской дифракции.

В Приложении 1 представлены дифрактограммы порошков ZnO №№ 1-12 (Таблица №2). Как видно, все дифрактограммы соответствовали хорошо окристаллизованному вюрциту (100%), при этом микродеформации не превышали 0,02%. Таким образом, установлено, что изменения мольных отношений ГМТА и AcAc, с одной стороны, и цинка – с другой – в пределах 1-3 не сказывались на степени кристалличности и фазовой чистоте ZnO.

¹ Vokhmintcev K.V., Trusova E.A., Shelekhov E.V., Chalykh A.E., Pisarev E.A. // 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.

² Vokhmintcev K.V., Konstantinov O.V., Belousov V.V. // 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.

Таблица № 2. Условия синтезов, фазовый состав и размер кристаллитов ZnO (по данным рентгеновской дифракции).

№	Исходная соль	Стабили- заторы золя	Мольные отношения		Размер кристаллитов ZnO, нм	Фазовый состав продукта, масс. %
			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

*по данным ПЭМ

Таблица 2 (продолжение)

№	Исходная соль	Стабили- заторы золя	Мольные отношения		Размер кристаллитов ZnO, нм	Фазовый состав продукта, мас.%
			Стабилизатор/Zn	AcAc/Zn		
10	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	ГМТА	2	2	62	ZnO -100
11	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	ГМТА	3	1	31	ZnO -100
12	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	ГМТА	3	2	41	ZnO -100
13	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	ДМОА	1,5	2	>1000*	ZnO -100
14	ZnSO_4	ДМОА	1,5	2	20	ZnO -30 $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ - 70
15	$(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)_2\text{Zn}$	ДМОА	1,5	2	100*	ZnO -100
16	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	ДМОА	1,5	2	36	ZnO -100

*по данным ПЭМ

3.2.1. ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО ПРОИЗВОДНОГО ЦИНКА НА МОРФОЛОГИЮ ZnO

Исследование природы источника цинка на морфологию ультрадисперсного ZnO проводили на примере синтезов с использованием в качестве стабилизатора золя ДМОА (Таблица 2, образцы 13-16).

Нитрат цинка

В случае использования в качестве исходного нитрата цинка был получен ZnO в модификации вюрцита (Таблица 2, образец № 13 и Рис. 39) с размером блоков ZnO до 1000 нм, по данным ПЭМ.

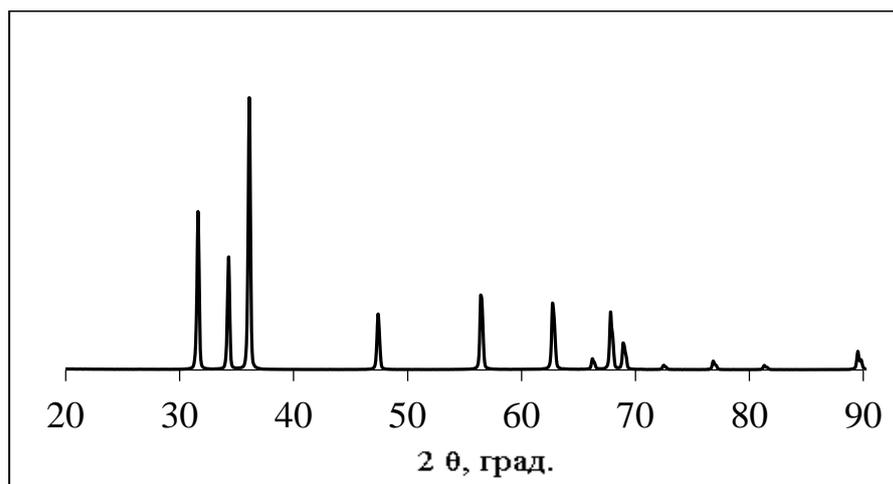


Рис. 39. Дифрактограмма порошка ZnO (Таблица 2, образец №13).

Сульфат цинка

Для получения порошка на основе наноразмерного ZnO (Таблица 2, образец №14) с регулируемой кислотностью в качестве исходного соединения был использован сульфат цинка. Расчет по формуле Селякова-Шерера с использованием данных рентгеновской дифракции (Рис. 40а) показал, что в этом случае в продукте, прокаленном при 500°C, доля хорошо окристаллизованного

ZnO (вюрцит) с размером блоков до 20 нм не превышала 30 мас.%. При этом более чем на 70 мас.% порошок состоял из хорошо окристаллизованного оксисульфата цинка $Zn_3O(SO_4)_2$.

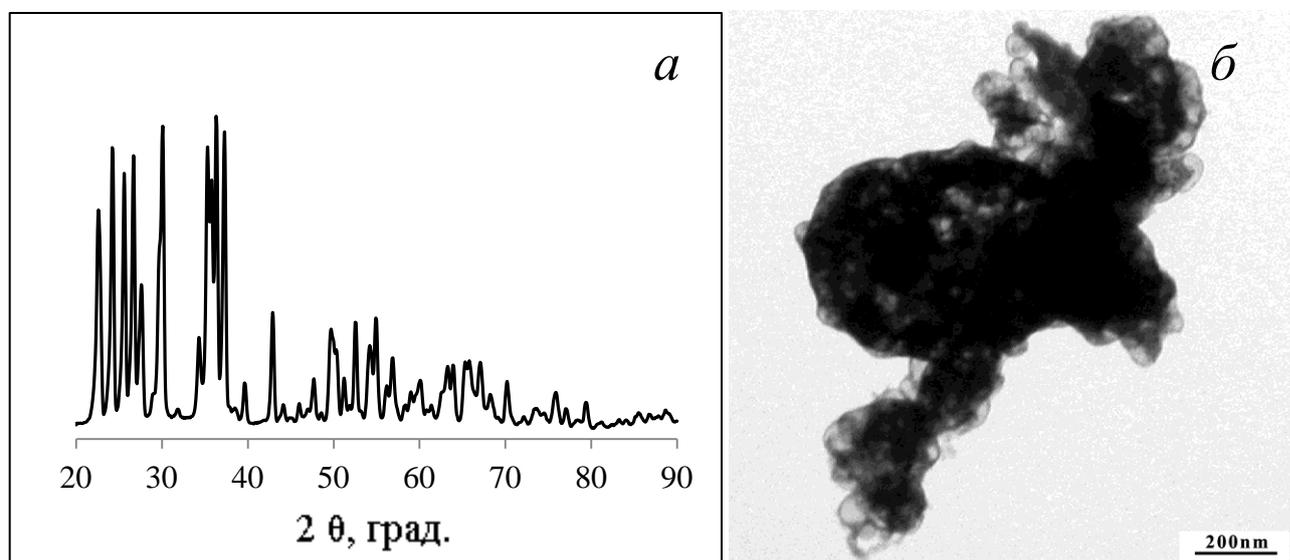


Рис. 40. Дифрактограмма (а) и микрофотография ПЭМ (б) порошка ZnO, полученного из сульфата цинка (Таблица 2, образец №14).

Пальмитат цинка

На следующем этапе исследования в качестве металл-содержащих исходных использовали органические производные цинка. Дифрактограмма порошка ZnO полученного из пальмитата цинка приведена на Рис. 41а. Расчет по методу Ритвельда показал, что средний размер блоков ZnO превышал 80 нм (Таблица 2, образец №15). По данным ПЭМ, размер частиц, образующих агломераты, составлял 30-150 нм (Рис. 41б и в). Исследование полученного порошка методом адсорбции-десорбции N_2 показало, что порошок, прокаленный при $700^\circ C$, сохранял мезопористую структуру, однако, анализ кривых распределения пор по размеру при этом сохранял наличие большой доли микропор (Приложения 2.1 и 2.2).

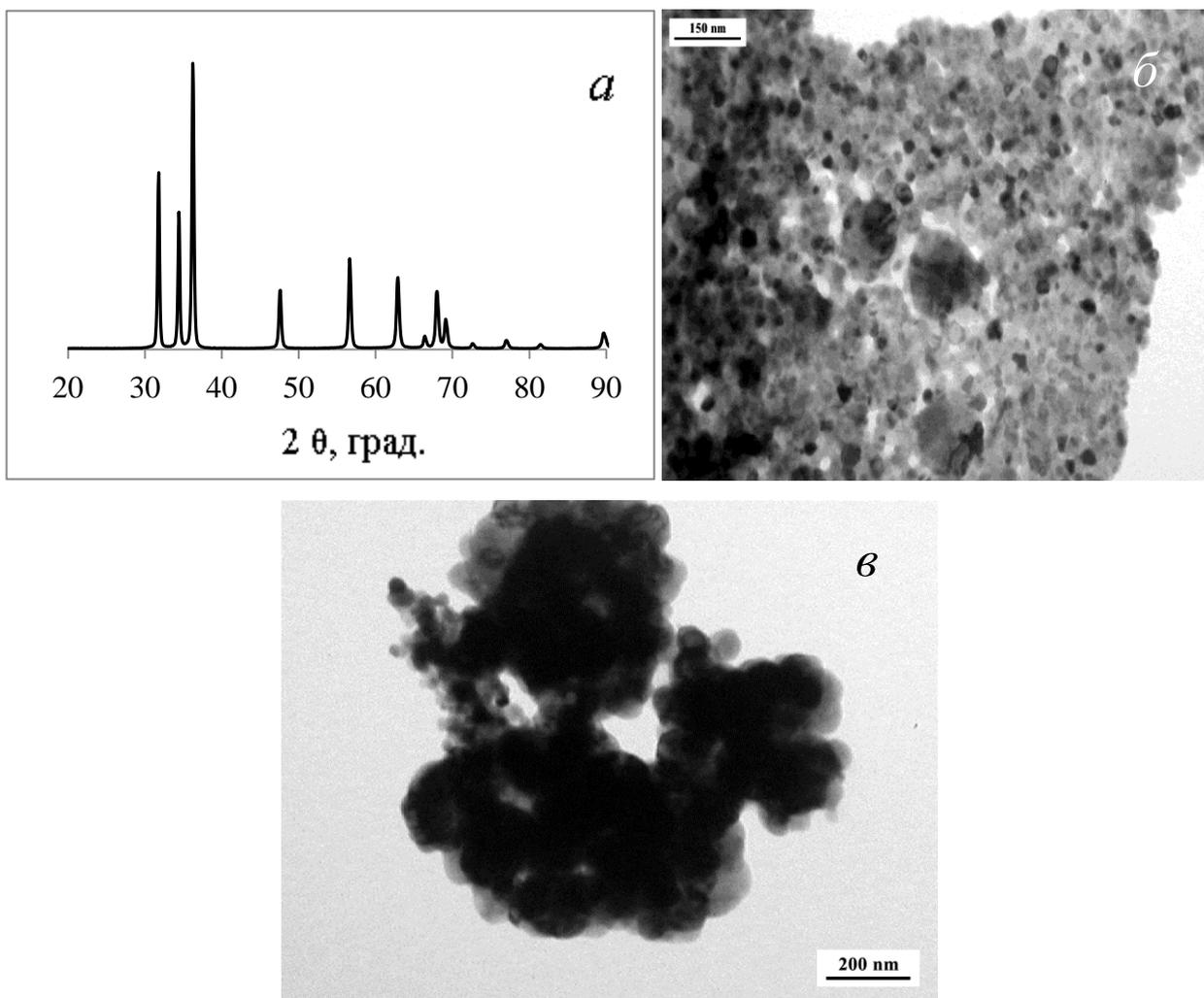


Рис. 41. Дифрактограмма (а) и микрофотографии ПЭМ (б и в) порошка ZnO, полученного из пальмитата (Таблица 2, образец № 15) и прокаленного при 500°C

Ацетат цинка

Использование в качестве источника цинка его ацетата позволило получить кристаллический ZnO (образец №16, Таблица 2), состоящий из стержней с диаметром до 50 нм и длиной 300-800 нм (Рис. 42б). По данным рентгеновской дифракции, средний размер кристаллитов составлял ≤ 36 нм. (Рис. 42а). Исследование методом адсорбции-десорбции N₂ показало, что порошок, прокаленный при 500°C, является мезопористым (Приложения 2.3 и 2.4) с размером пор 7-9 нм. Прокаливание при 700°C приводило к спеканию частиц,

удельная поверхность при этом уменьшалась с 8,6 до 3,3 м²/г (Приложение 2.5). В результате происходило формирование новой пористой структуры, в которой преобладали мезопоры с размером 10-50 нм, а также появлялись макропоры (Приложение 2.6).

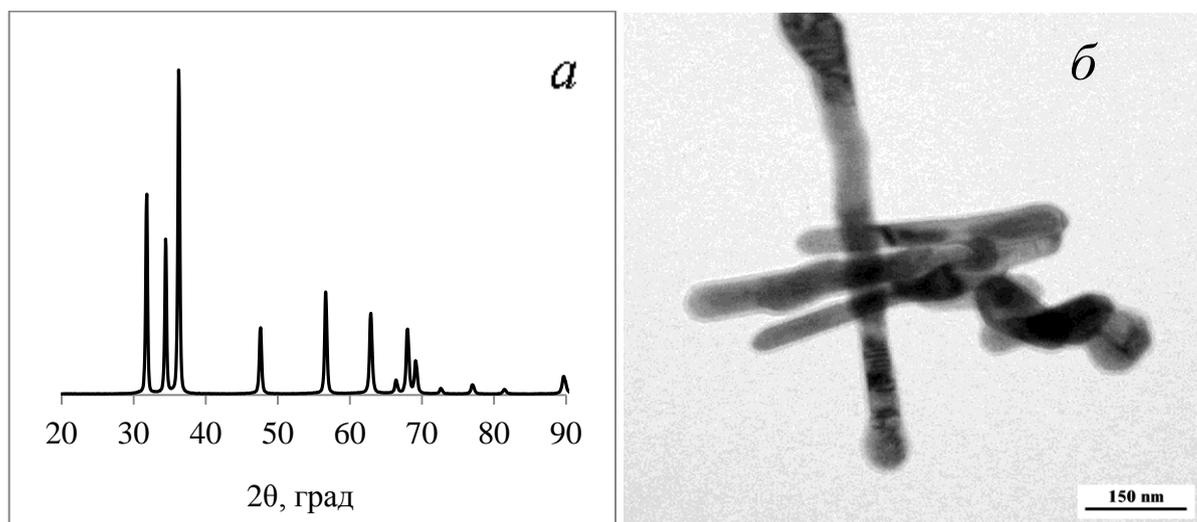


Рис. 42. Дифрактограмма (а) и микрофотография ПЭМ (б) порошка ZnO (образец №16, Таблица 2), полученного из ацетата и прокаленного при 500°C.

3.2.2. ФУРЬЕ-ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ ZnO

Порошки ZnO, полученные из сульфата и ацетата, исследованы методом Фурье-ИК-спектроскопии для установления наличия примесей в конечном продукте после термообработки. На Рис. 43 представлен ИК-спектр ZnO, прокаленного при 700°C. Полосы, относящиеся к связи Zn=O (550-420 см⁻¹) имели низкую интенсивность, а полосы сульфат-ионов как в спектре пропускания, так и в спектре отражения – высокую. В спектре отражения в области 1141 см⁻¹ была зафиксирована полоса средней интенсивности сульфат-иона, а ниже - слабые широкие полосы в области 1000, 880 и 680 см⁻¹, относящиеся к окисленным формам сульфат-ионов. Таким образом, было показано, что даже при температуре

700°C в составе системы сохраняется преобладающая фаза $Zn_3O(SO_4)_2$, и этому соответствовали приведенные выше данные рентгеновской дифракции (Рис. 40a).

На Рис. 44 представлены Фурье-ИК-спектры образца № 16 (Таблица 2), прокаленного при 500 (a) и 700°C (б). Первый представляет собой чистый спектр ZnO. К сожалению, в методике ATR используется кристалл из селенида цинка, поэтому спектр регистрируется только с 600 cm^{-1} и выше. Однако на границе регистрации в области 620 cm^{-1} фиксируется интенсивная полоса, относящаяся к валентным колебаниям связи Zn=O.

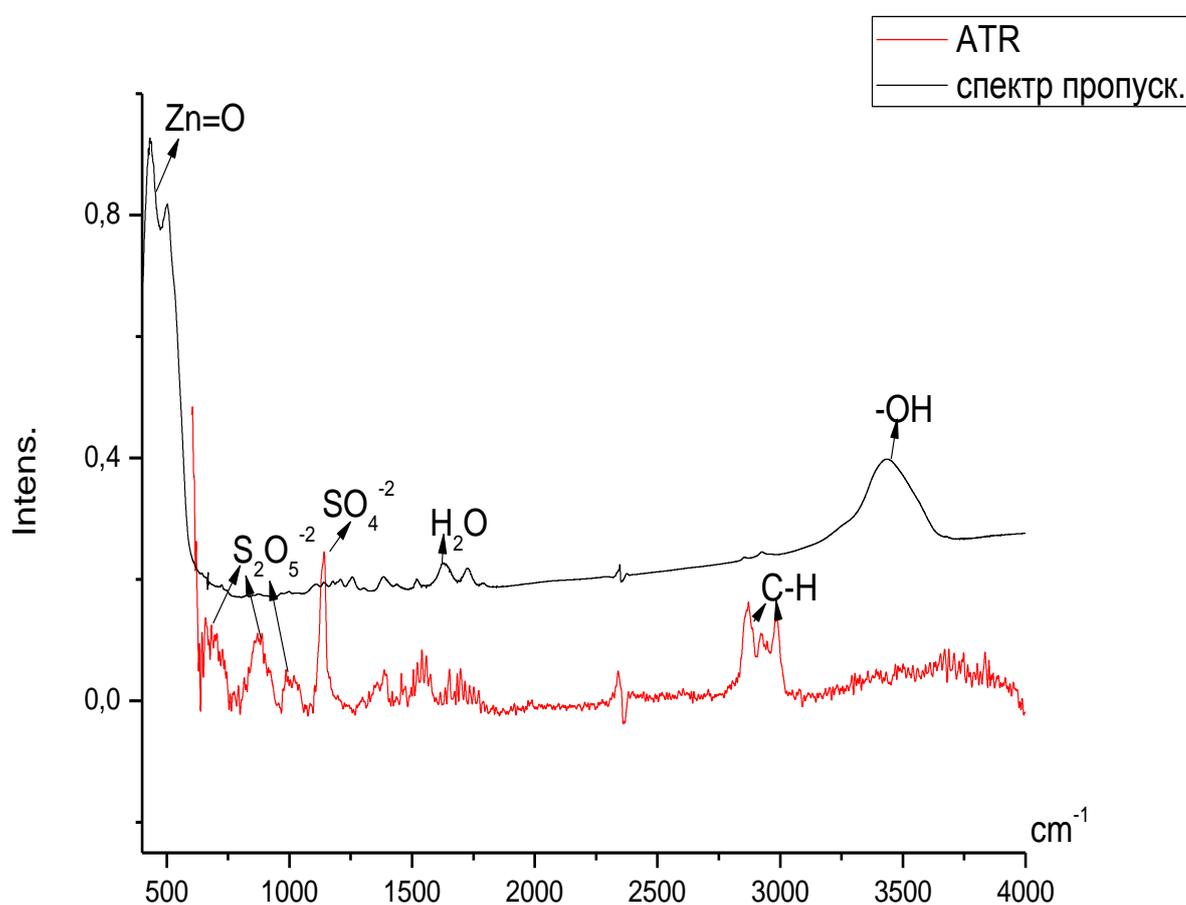


Рис. 43. Фурье-ИК-спектр пропускания порошка ZnO (образец № 14, Таблица 2), прокаленного при 700°C (черный график), порошок образца, был спрессован в таблетку с KBr. Красным цветом выделен ИК-спектр отражения, зарегистрированный по методике ATR непосредственно с поверхности кристаллов образца.

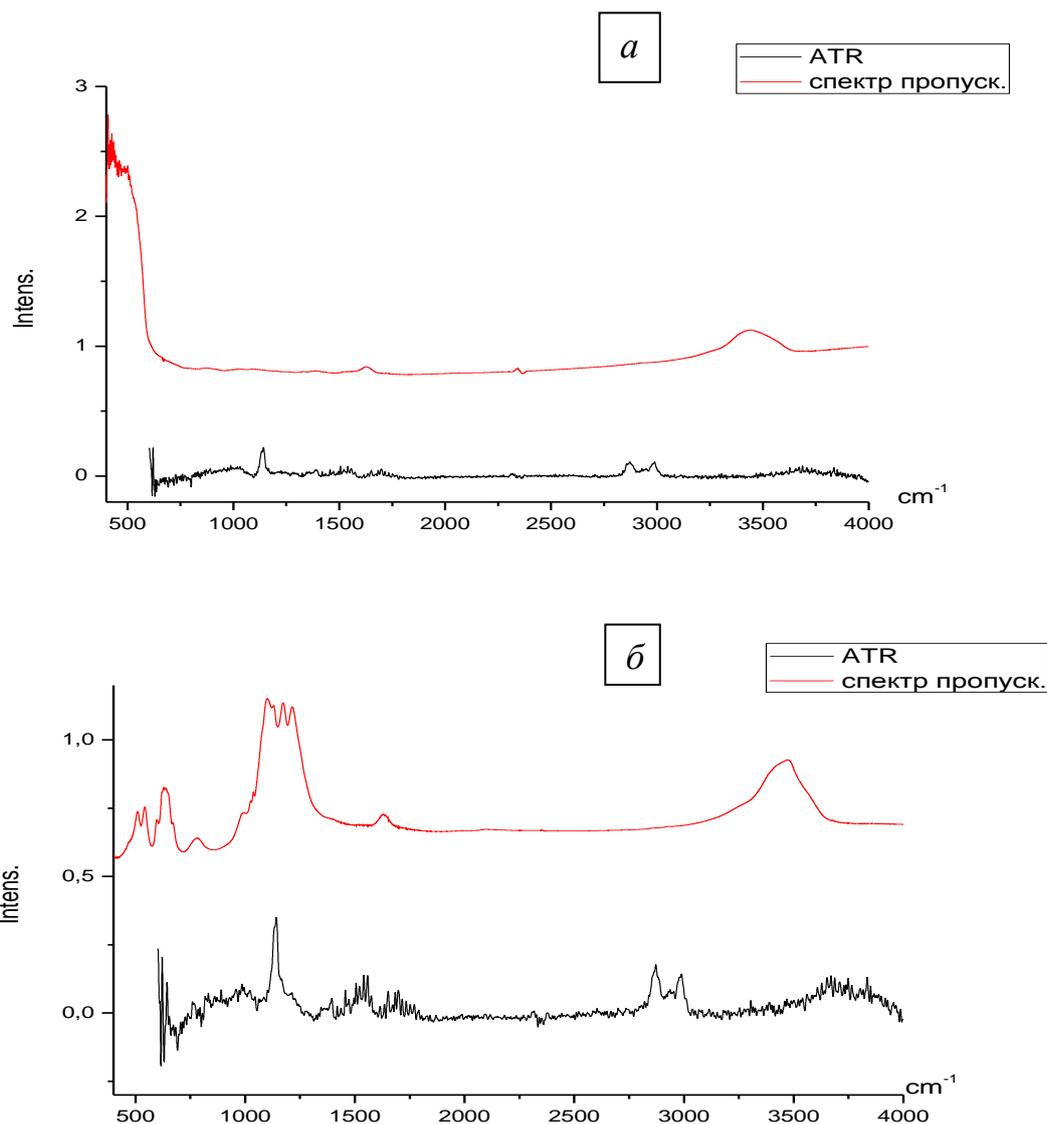


Рис. 44. Фурье-ИК-спектры порошков ZnO, прокаленных при 500°C (а) (образец № 16, Таблица 2) и 700°C (б). Красный график - спектр пропускания, соответствующий порошку ZnO, спрессованному в таблетку с KBr. Черный график - зарегистрированный по методике ATR спектр отражения непосредственно с поверхности кристаллов образца.

3.2.3. ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА СТАБИЛИЗАТОРА ЗОЛЯ НА МОРФОЛОГИЮ ZnO

Исследование влияния характера стабилизатора на морфологию ZnO проведено на примере нитрата цинка в качестве исходного (Таблица 2).

Сравнение порошков ZnO, полученных из нитрата цинка и ДМОА или ГМТА, показало, что в первом случае при мольном отношении ДМОА/Zn, равном 1,5 (образец № 13, Таблица 2), размер кристаллитов достигал 1000 нм (Рис. 40б). При использовании мольного отношения ГМТА/Zn, равного 1-2 (образцы №№ 2 и 4, Таблица 2), по данным рентгеновской дифракции, средний размер кристаллитов ZnO не превышал 27 нм (Приложения 1.2, 1.4), что хорошо согласуется с данными ПЭМ (Рис. 45).

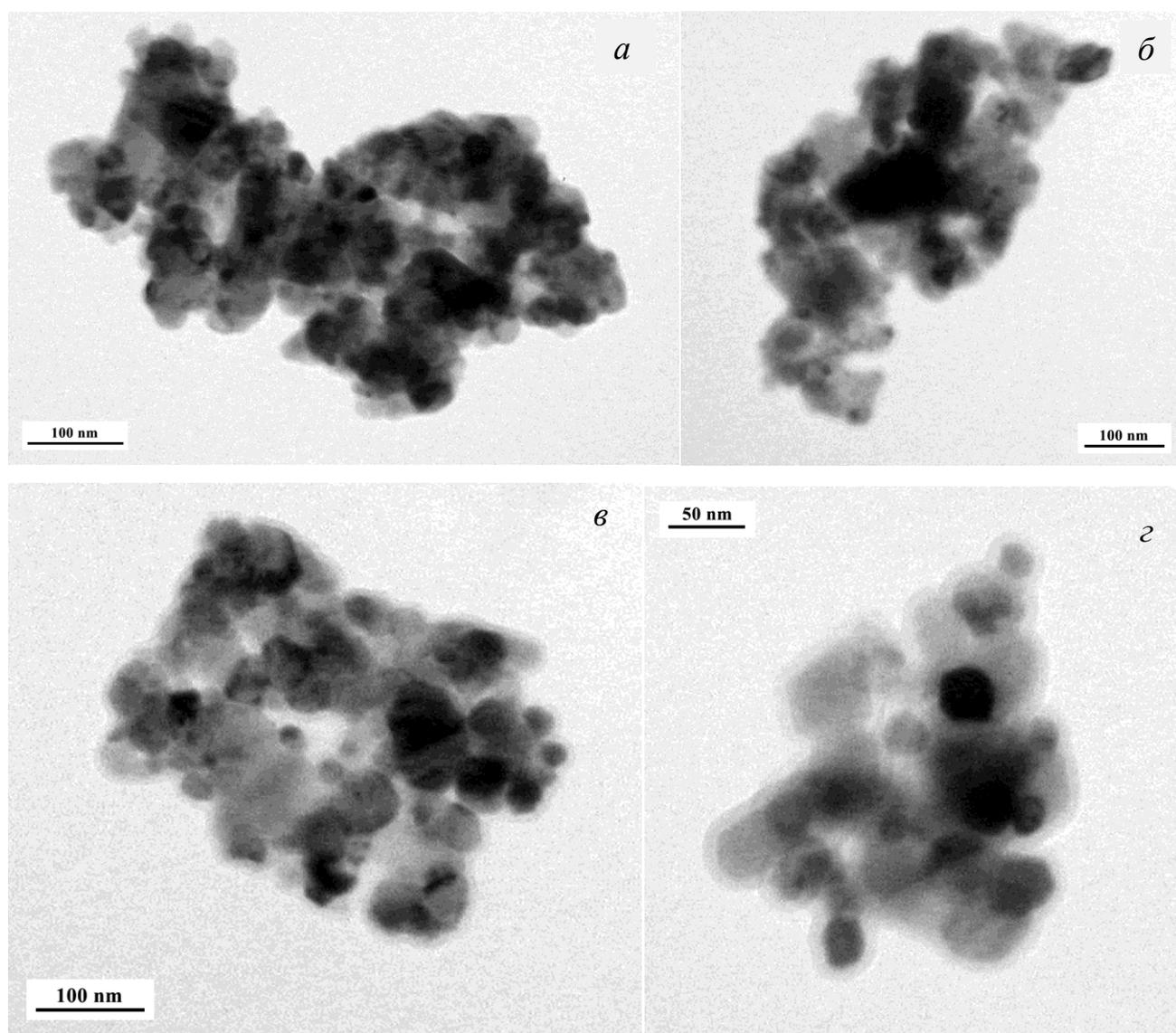


Рис. 45. ПЭМ микрофотографии, полученные методом ПЭМ, образцов ZnO:
а, б - №2 и в, г - №4 (Таблица 2).

Показано, что во всем исследованном интервале величин мольных отношений стабилизатор/Zn и AcAc/Zn использование ГМТА позволяет в 30 раз повысить дисперсность порошков ZnO (образцы №№ 1-12, Таблица 2,).

3.2.4. ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНЫХ МОЛЬНЫХ ОТНОШЕНИЙ СТАБИЛИЗАТОРА И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ К ЦИНКУ НА РАЗМЕР КРИСТАЛЛИТОВ ZnO

Влияние величины мольного отношения ГМТА/Zn и AcAc/Zn на дисперсность ZnO было исследовано на примере порошков, полученных из нитрата (образцы №№ 1-6, Таблица 2) и ацетата цинка (образцы №№ 7-12, Таблица 2). В случае порошков полученных из нитрата, расчет размеров кристаллитов по формуле Селякова-Шерера, проведенный с использованием результатов рентгеновской дифракции, показывает, что при варьировании этих отношений в пределах 1-3 средние размеры частиц составляли 24-32 нм. При этом оптимальными для получения более высокодисперсных порошков (24 нм) следует считать отношения ГМТА/Zn и AcAc/Zn, равные 1 и 2, соответственно (образец №2, Таблица 2 и Рис. 46 - гистограмма). И наоборот, использование мольных отношений ГМТА/Zn и AcAc/Zn, равных 2 и 1, соответственно, приводит к формированию более крупных кристаллитов – 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 цинка получали порошок ZnO с размером кристаллитов в интервале от 30-100 нм (гистограмма, Рис. 47). 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 потенциального барьера большей величины при увеличении количества ГМТА.

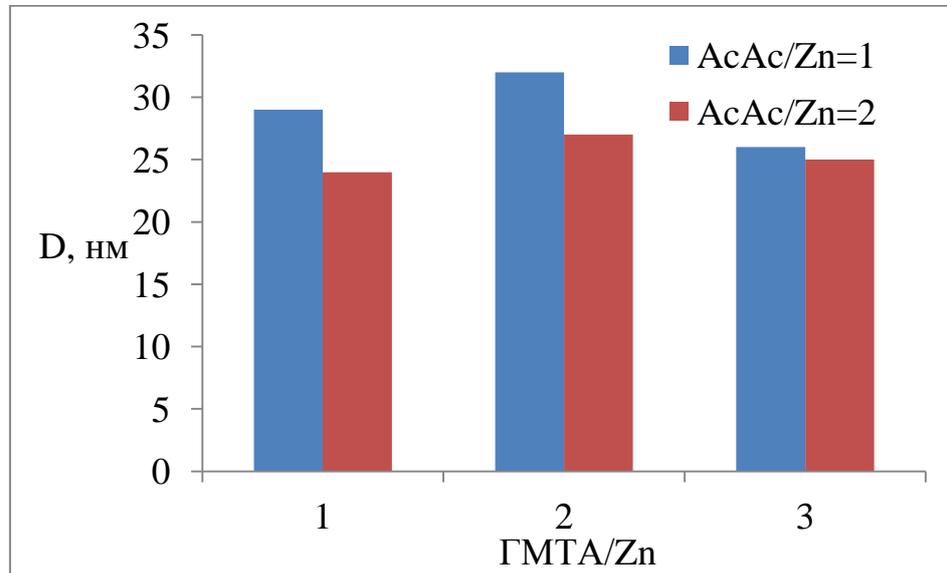


Рис. 46. Средний размер кристаллитов ZnO в порошках, полученных при различных мольных отношениях AcAc/Zn (по данным рентгеновской дифракции).

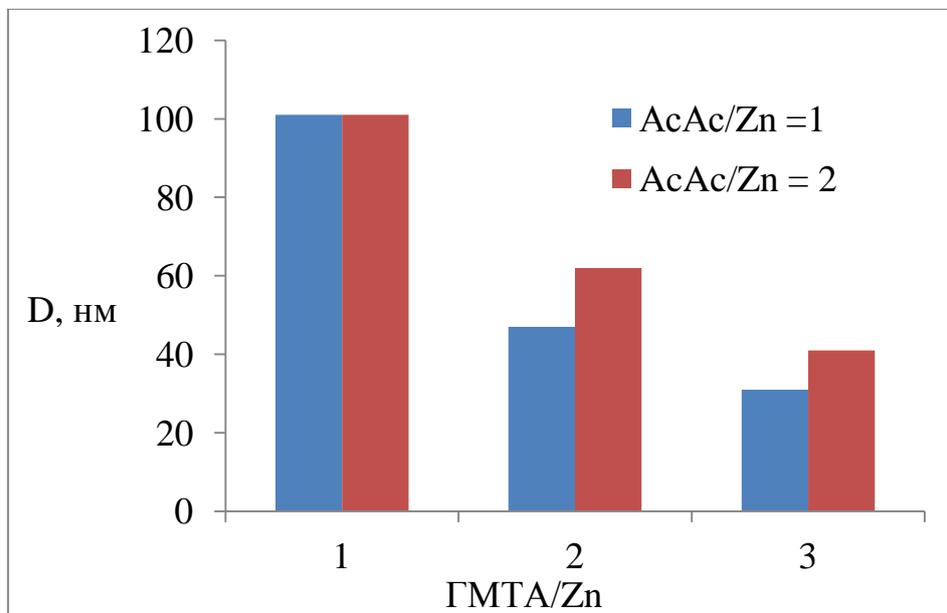


Рис. 47. Средний размер кристаллитов ZnO в порошках, полученных при различных мольных отношениях AcAc/Zn (по данным рентгеновской дифракции).

3.2.5. ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОРОШКОВ ZnO МЕТОДОМ ПЭМ

На Рис. 48-51 представлены ПЭМ микрофотографии образцов ZnO №№ 1, 3, 5 и 6 (Таблица 2). На них видно, что изменение отношения органических реагентов к цинку (ГМТА/Zn, АсАс/Zn) в реакционной массе не влияет на форму полученных частиц. Все образцы состоят из гексагональных кристаллитов или из частиц, форма которых близка к сферической. Следует отметить, что в образцах не наблюдается большого разброса по размеру частиц.

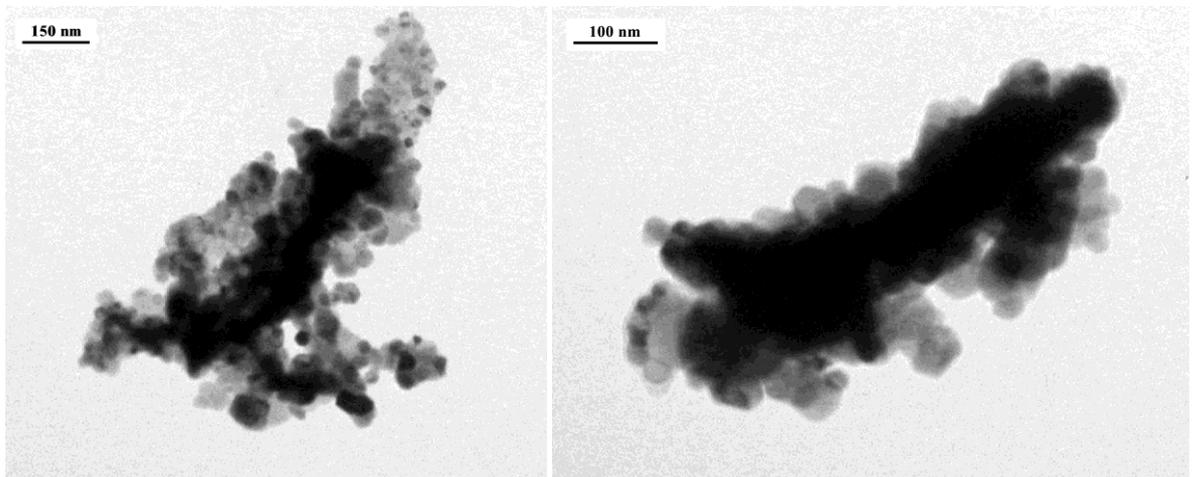


Рис. 48. Микрофотографии, полученные методом ПЭМ, порошка ZnO (образец №1, Таблица 2).

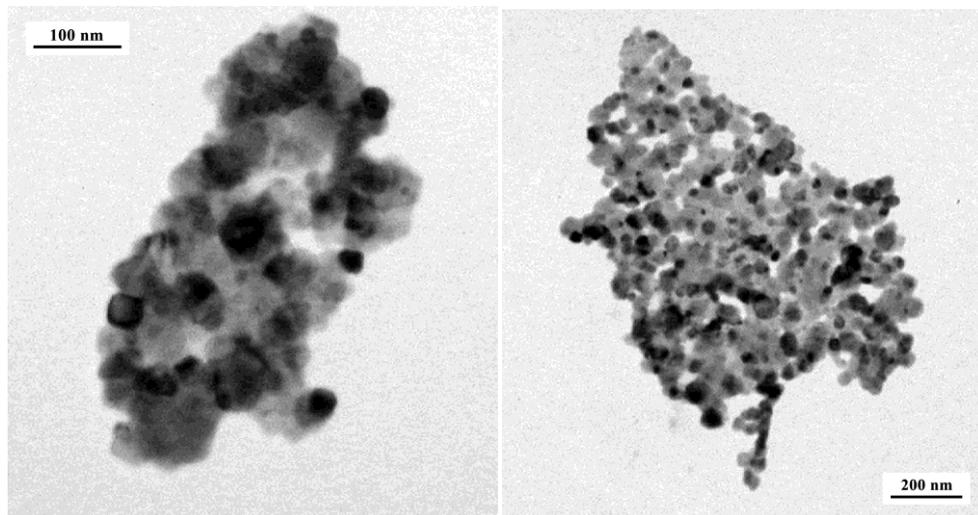


Рис. 49. Микрофотографии, полученные методом ПЭМ, порошка ZnO (образец №3, Таблица 2)

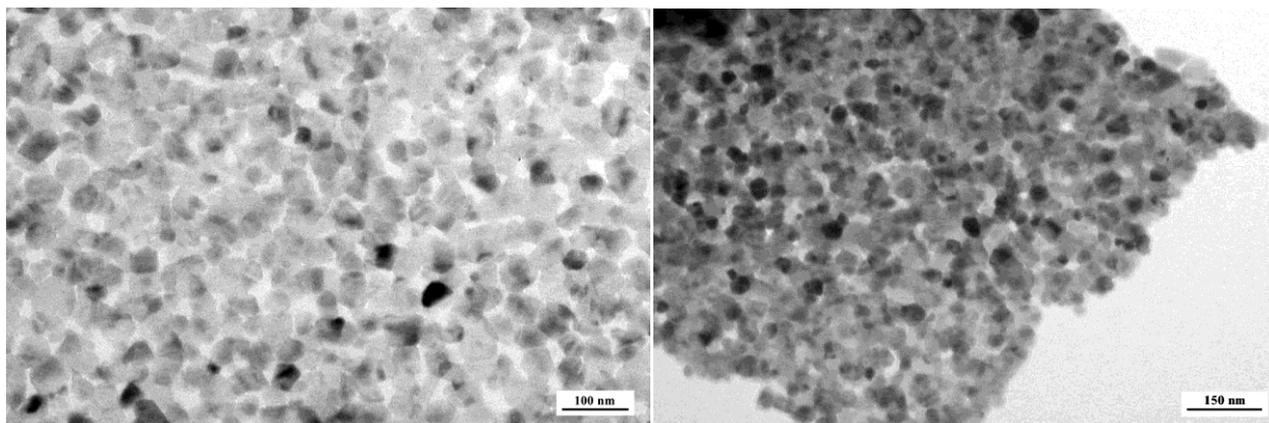


Рис. 50. Микрофотографии, полученные методом ПЭМ, порошка ZnO (образец №5, Таблица 2).

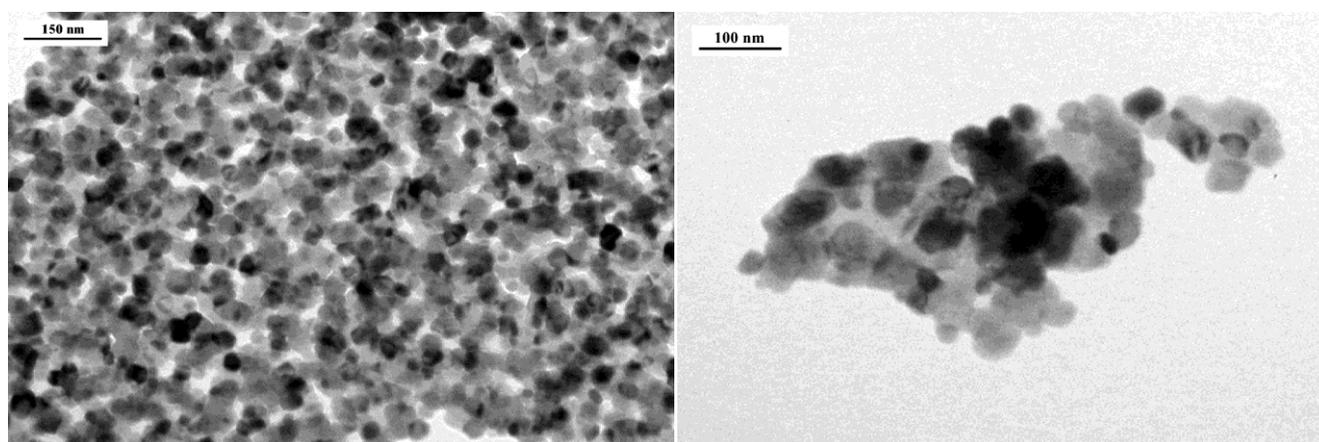


Рис. 51. Микрофотографии, полученные методом ПЭМ, порошка ZnO (образец №6, Таблица 2)

3.2.6. ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ В ХОДЕ ПРОКАЛИВАНИЯ ЧАСТИЦ ZnO¹

Важную роль в ходе синтеза золь-гель методом наноразмерного ZnO играет термообработка. Исследование влияния термообработки на морфологию порошка проводили на примере образцов ZnO, полученных из сульфата и ацетата цинка.

¹Вохминцев 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.

На Рис. 52 представлены микрофотографии ксерогеля-интермедиата, прокаленного в течение 1 ч при 250°C. На Рис. 52а хорошо видно, что уже при этой температуре происходит структурирование массива, которое выражается в формировании сфер с диаметром менее 20 нм, а также мезопор с диаметром менее 50 нм. Рис. 52б также показывает, что массив сформирован из полых сфер диаметром менее 50 нм, однако, в центре фотографии хорошо видна цилиндрическая частица с внешним диаметром около 200 нм и длиной более 1 мкм. При этом видно, что в поверхностном слое также происходит зарождение сфер диаметром менее 20 нм. Такие цилиндрические частицы, как правило, являются предшественниками нанотрубок. На рис. 52в хорошо видно, что такие частицы в виде стержней «вырастают» из массива и могут иметь диаметр 20-30 нм. На поверхности массива также наблюдаются мезопоры с диаметром 10-20 нм.

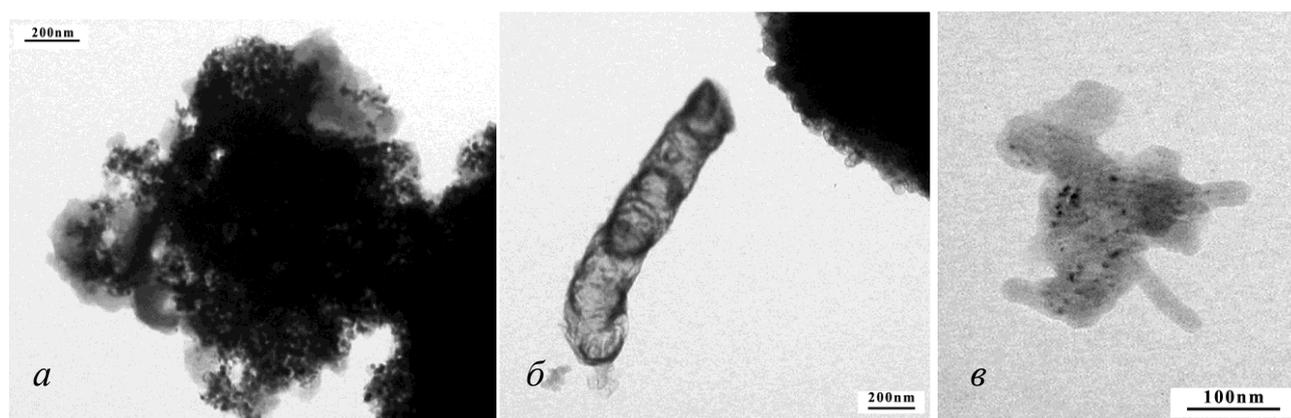


Рис. 52. ПЭМ микрофотографии ксерогеля, прокаленного при 250°C в течение 1 ч.

В ходе дальнейшего повышения температуры и выдерживания образца при температуре 300°C в течение 1 ч происходило повышение степени упорядоченности структуры (Рис. 53), все больше становилось полых сфер и стержней. Хорошо видно, что толщина стенок не превышала 10 нм.

Как известно, температура начала разложения комплексов, включающих амины, составляет 340°C. Повышение температуры прокаливания до 360-370°C приводило к окончательному удалению химически связанных органических компонентов (соразтворители и темплаты) ксерогеля. В связи с этим интервал температур 300-370°C представляет особенный интерес с точки зрения

формирования частиц. При этом потеря веса образцом прекращается. Именно в этом интервале температур может произойти коллапс структуры. Однако в нашем случае коллапса структуры не происходило, и, как хорошо видно на микрофотографиях на Рис. 54, мезопористая структура сохранялась.

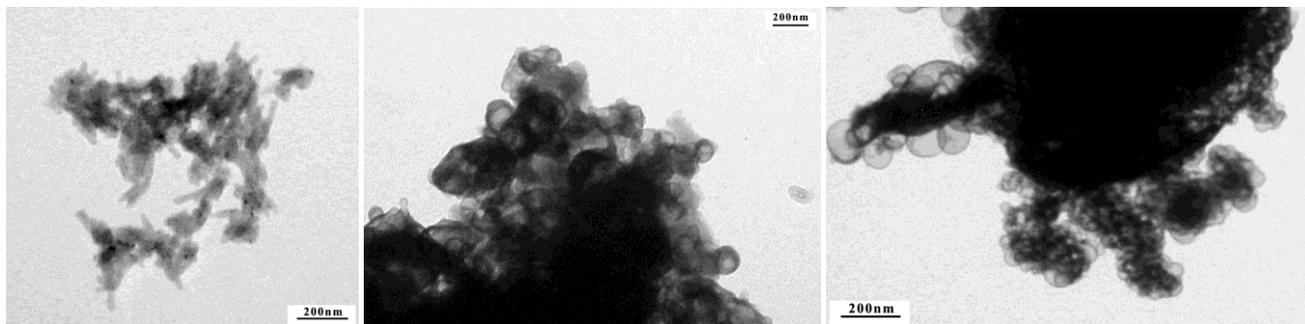


Рис. 53. ПЭМ микрофотографии ZnO, прокаленного при 300°C в течение 1 ч.

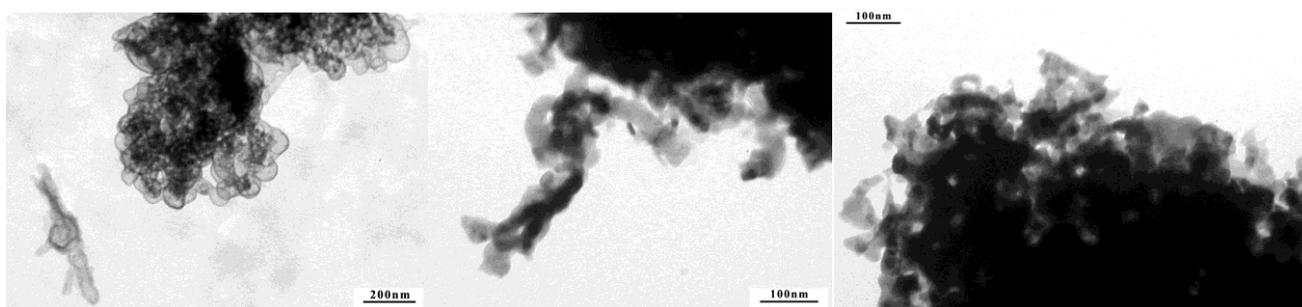


Рис. 54. ПЭМ микрофотографии ZnO, прокаленного при 350°C в течение 1 ч.

Дальнейшее повышение температуры обработки до 400°C и выдерживание при этой температуре в течение 1 ч приводило к увеличению доли кристаллической фазы, основную долю составляли кристаллиты со стороной менее 20 нм и стержни (Рис. 55).

В порошке ZnO после термообработки при 450°C в течение 1 ч можно наблюдать цепочки и стержни из кристаллитов, а также полые сферы и стержни (Рис. 56). Это еще раз доказывает, что коллапса структуры в ходе термообработки не происходило.

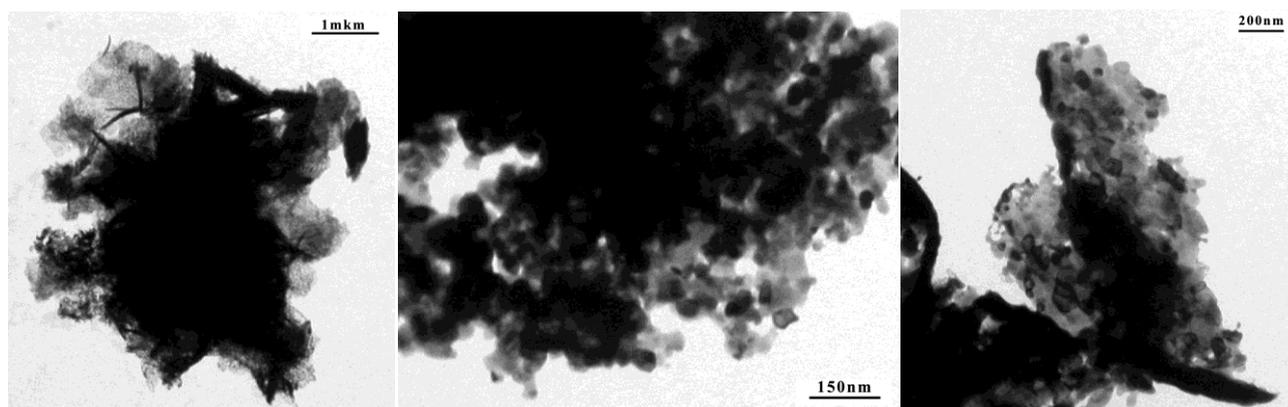


Рис. 55. ПЭМ микрофотографии ZnO, прокаленного при 400°C в течение 1 ч.

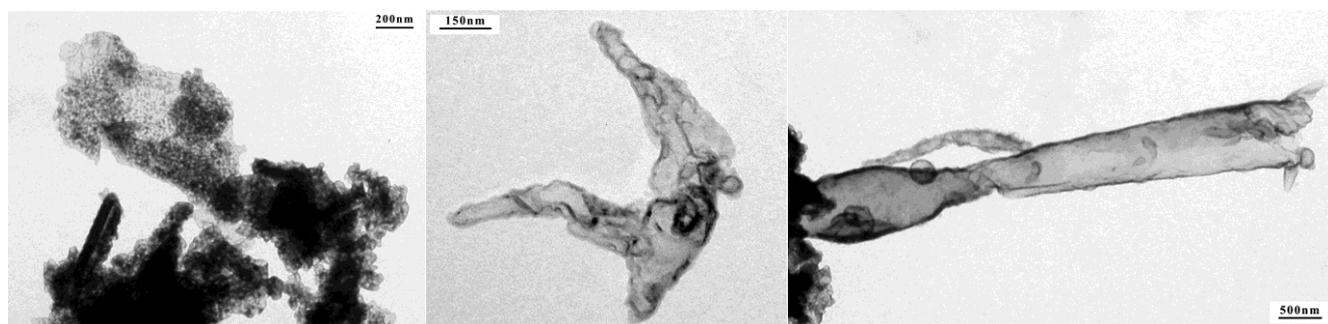


Рис. 56. ПЭМ микрофотографии ZnO, прокаленного при 450°C в течение 1 ч.

Как видно по микрофотографиям на Рис. 57, прокаливание даже при 500°C в течение 1 ч не приводило к полной кристаллизации ксерогеля. Однако в основной массе мезопористый материал являлся кристаллическим и состоял из стержней и скрученных цепочек кристаллитов со стороной не более 25 нм. При этом длина стержней достигала 1 мкм, а их толщина составляла 100-200 нм. Кроме этого наблюдалось небольшое количество трубок типа «бамбук» с внешним диаметром до 100 нм и длиной более 1 мкм. Толщина стенки трубки составляла около 20 нм и была построена из плотно прилегающих друг к другу кристаллитов.

Увеличение продолжительности прокаливания при температуре 500°C до 3 ч приводило к практически полной кристаллизации без коллапса мезопористой структуры (Рис. 58). Большая часть кристаллитов, срастаясь, образовывала стержни толщиной 15-20 нм, причем, их количество заметно уменьшалось за 3 ч в ходе прокаливания при температуре 500°C. Тем не менее хорошо видно, что частицы массива также сохранялись, хотя одновременно появлялись и

монокристаллы со стороной до 200 нм и длиной до 1,5 мкм. Хорошо видны отверстия мезопор.

Дальнейшее повышение температуры прокаливания до 700°C и выдерживание образца при этой температуре в течение 1 ч приводило к оплавлению поверхности кристаллитов (Рис. 59).

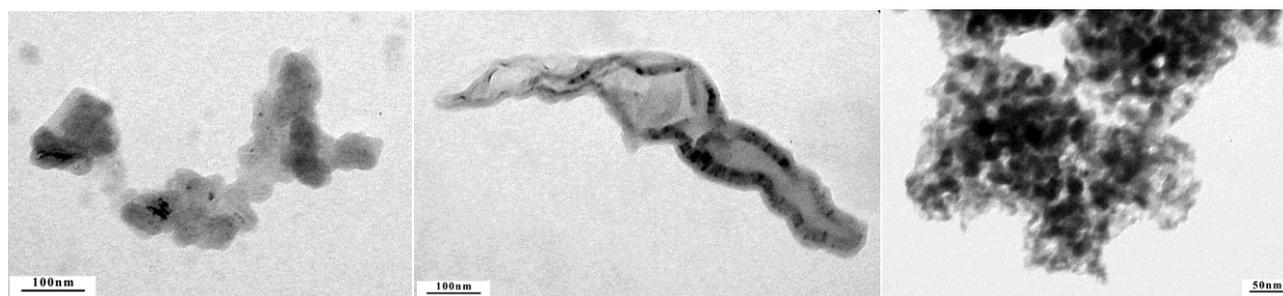


Рис. 57. ПЭМ микрофотографии ZnO, прокаленного при 500°C в течение 1 ч.

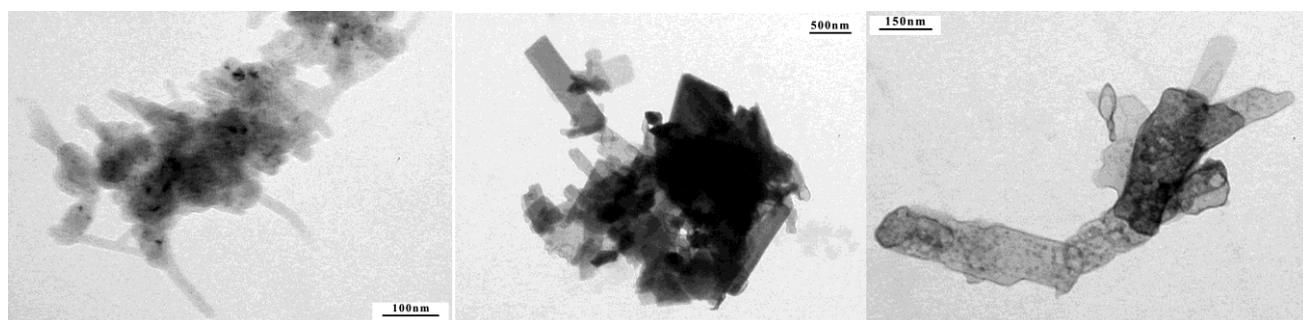


Рис. 58. ПЭМ микрофотографии ZnO, прокаленного при 500°C в течение 3 ч.

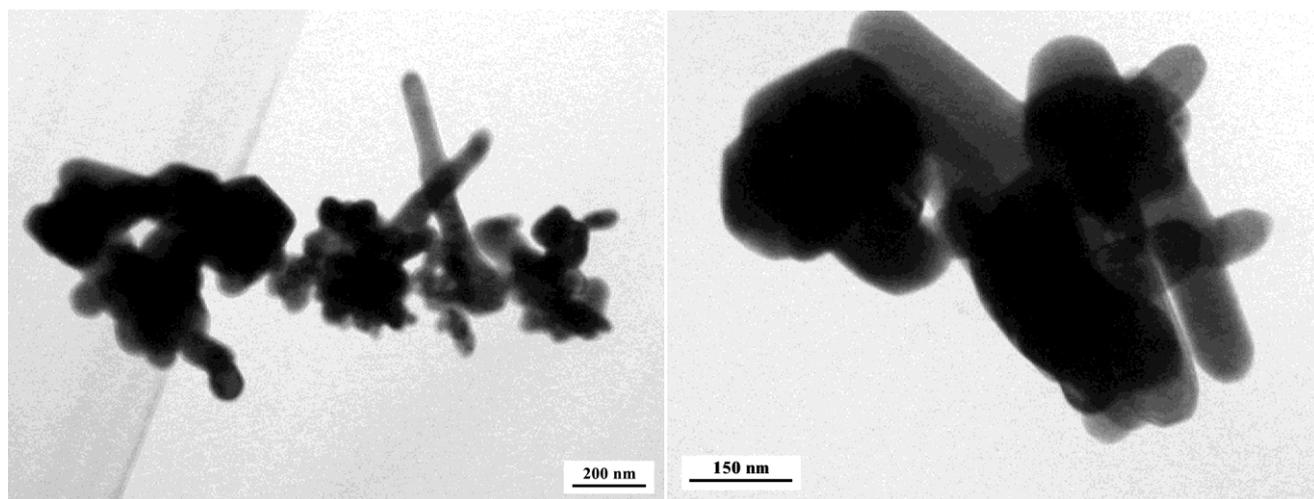


Рис. 59. ПЭМ микрофотографии ZnO, прокаленного при 700°C в течение 1 ч.

3.3. ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ Bi_2O_3 ^{1,2}

3.3.1. СИНТЕЗ. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ. ДИСПЕРСНОСТЬ

В ходе развития работы был синтезирован ряд порошков нитрата висмута. В качестве исходного соединения был взят нитрат висмута как наиболее доступный реактив. Для установления влияния состава реакционной смеси на физико-химические свойства полученных порошков Bi_2O_3 варьировали мольные отношения ГМТА и АсАс, с одной стороны, и нитрата висмута – с другой (Таблица 3). В сводной Таблице 3 приведены также фазовый состав полученных порошков. К особенностям разработанного синтеза можно отнести использование концентрированной азотной кислоты при составлении реакционных смесей, которая подавляла гидролиз нитрата висмута.

1. Трусова Е.А., Загайнов И.В., **Вохминцев К.В.** // Перспективные материалы. 2011.- Т.13.С. 164-172.

2. Трусова Е.А., **Вохминцев К.В.**, Хрущева А.А., Писарев С.А. // Химическая технология. 2013. – Т.5. С. 269–279.

При выборе стабилизатора золя были рассмотрены два наиболее часто используемых соединения: ДМОА и ГМТА. Первые опыты с ДМОА показали наличие примеси металлического висмута в продукте. В сформулированную нами задачу получение композита такого вида не входило. Поэтому мы остановили выбор на ГМТА как стабилизаторе золя. Вместе с ним в качестве комплексообразователя использовали АсАс.

Варьирование мольных отношений ГМТА/ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и АсАс/ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в реакционной смеси проводили в пределах от 1 до 3. Анализ данных Таблицы 3 и Рис. 60 показывает, что при использовании самых низких значений величин мольных отношений ГМТА/ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и АсАс/ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, равных 1, продукт представлял собой неоднородную систему (образец №1, Таблица 3), в которой доля кристаллического $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с размером частиц 290 нм составляла не более 90 мас.%. Это - самый грубый порошок Bi_2O_3 в данной серии. Оксид-нитрат висмута составляет 10 мас.% в этой системе. Хорошо окристаллизованный однофазный $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ получался при высоких значениях величины мольных отношений ГМТА/ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и АсАс/ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (образцы №№ 2, 3, 6-8, Таблица 3). При этом наиболее высокая дисперсность (113 нм) была достигнута в опыте, где мольные отношения ГМТА/ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и АсАс/ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ составляли 1,5 и 2,0, соответственно.

Таблица 3. Состав реакционной смеси и данные рентгеновской дифракции для порошков Bi_2O_3

№№	Мольные отношения в реакционной смеси		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

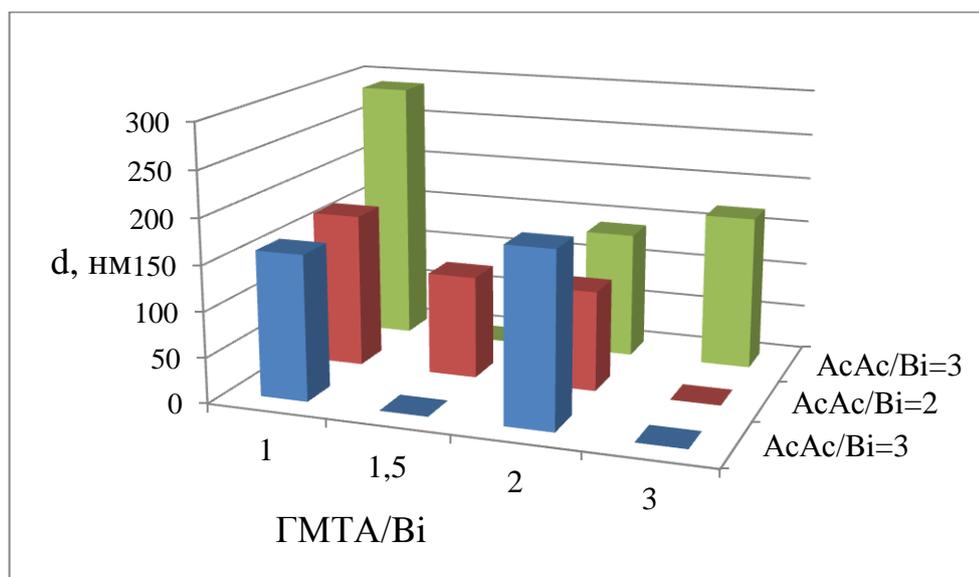


Рис. 60. Гистограмма распределения по размеру частиц Bi_2O_3 в зависимости от мольного отношения органических реагентов в реакционной смеси (ПЭМ).

Полученные результаты показывают, насколько процесс формирования золя чувствителен к составу реакционной массы. Так, рассмотрим образцы №№ 5 и 8 (Таблица 3), в которых размеры кристаллитов $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ близки между собой и составляют 110 и 113 нм, соответственно. Из их сравнения следует, что когда оба мольные отношения: $\text{ГМТА}/\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{AcAc}/\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ - равны 2 (образец №5), продукт имеет сложный фазовый состав в отличие от образца №8, на 100% состоящего из $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. В образце №5 оксид висмута получается в α - и β -модификациях (3,6:1,0, мол.), и более 20 мас.% приходится на оксид-нитрат висмута. Близкий фазовый состав имел образец № 4: он также как и образец № 5 на 60 мас.% состоял из $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, однако, средний размер кристаллитов последнего был в 1,3 раза больше. Такая разница в дисперсности является, по-видимому, результатом уменьшения мольного отношения $\text{AcAc}/\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ с 2 до 1 при одной и той же величине мольного отношения $\text{ГМТА}/\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, равной в данном случае 2.

3.3.2. ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Исследование синтезированных порошков оксида висмута методом ПЭМ показало, что только самый низкодисперсный образец (№1, Таблица 3) состоял из гранул с планарными гранями (Рис. 61). Остальные образцы состояли из оплавленных частиц и массивов (Рис. 62-66).

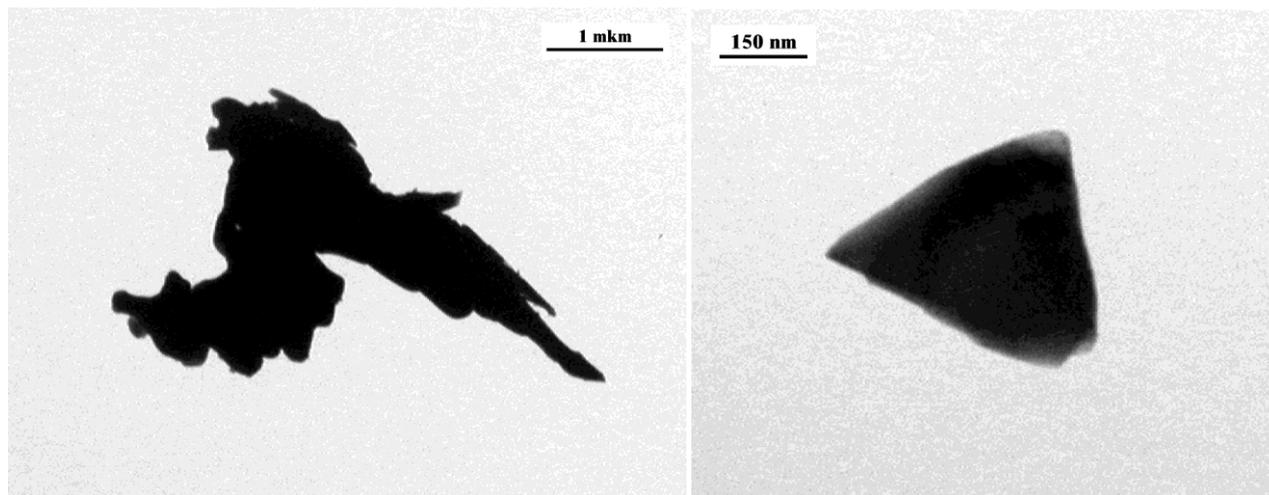


Рис. 61. ПЭМ микрофотографии порошка Bi_2O_3 (образец №1, Таблица 3).

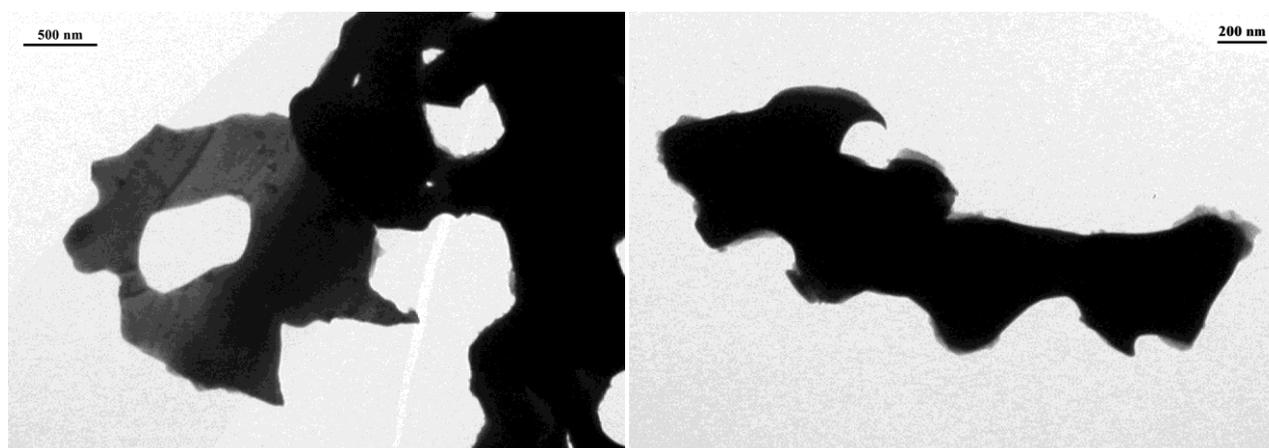


Рис. 62. ПЭМ микрофотографии порошка Bi_2O_3 (образец №2, Таблица 3).

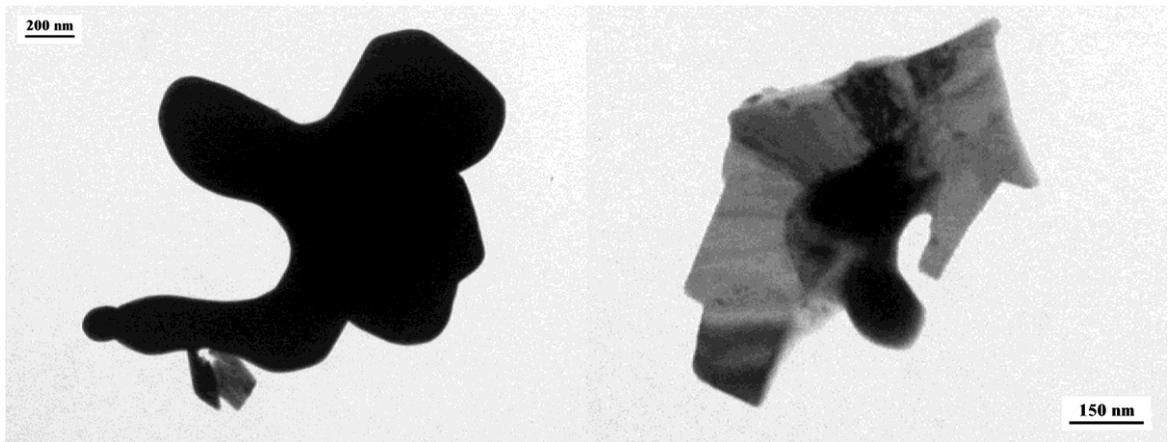


Рис. 63. ПЭМ микрофотографии порошка V_2O_5 (образец №3, Таблица 3).

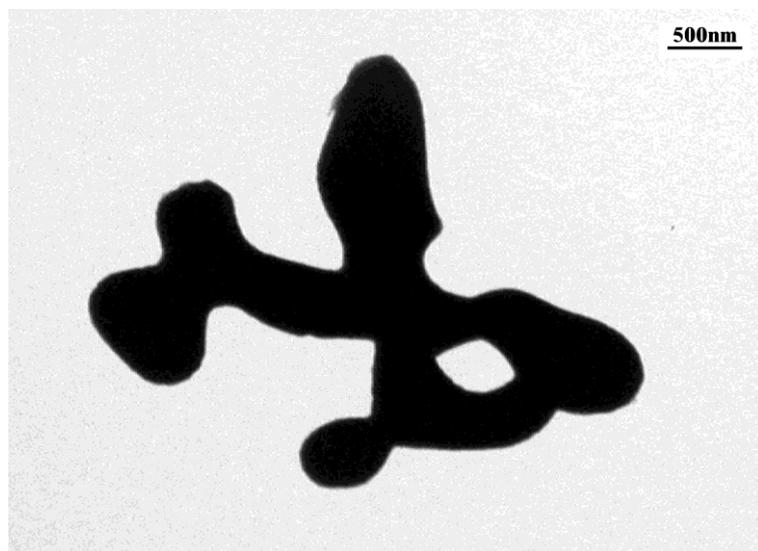


Рис. 64. ПЭМ микрофотография порошка V_2O_5 (образец №4, Таблица 3).

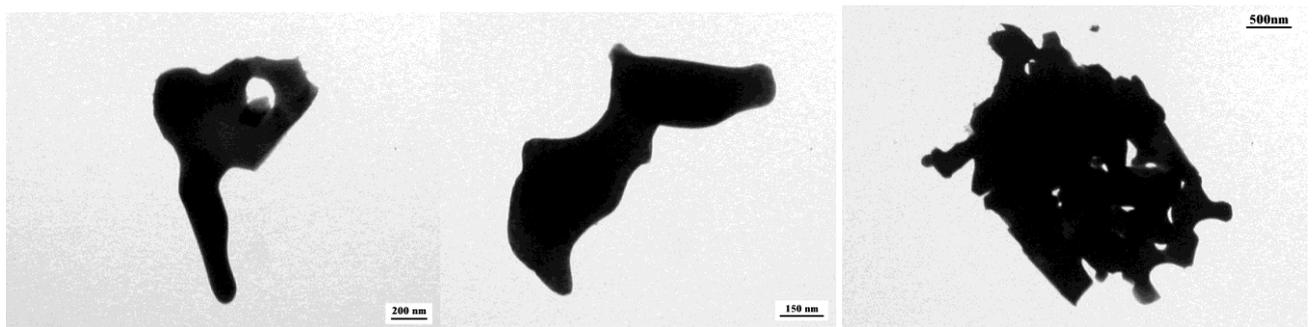


Рис. 65. ПЭМ микрофотографии порошка V_2O_5 (образец №5, Таблица 3).

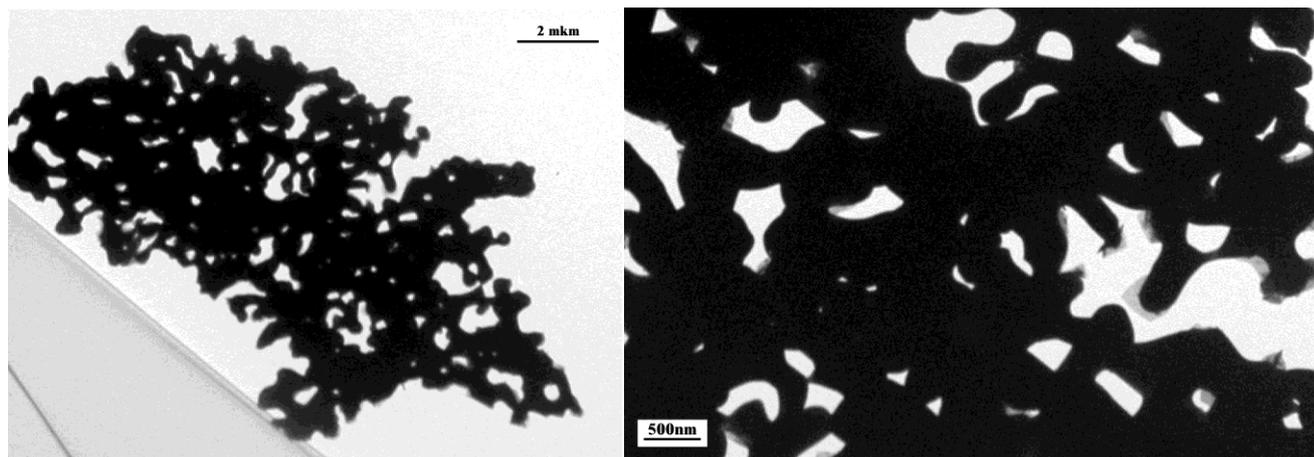


Рис. 66. ПЭМ микрофотографии порошка Bi_2O_3 (образец №8, Таблица 3).

Известно, что при переходе от массивного твердого состояния к нанодисперсному температура плавления материала существенно понижается [154]. Анализ данных ПЭМ показывает, что порошок №1 состоял из отдельных гранул с планарными гранями (Рис. 61), размер которых составлял 280-300 нм, при этом в остальных порошках наблюдались микрогранулы, состоявшие из спекшихся частиц (Рис. 62-66). 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 описанному в модели К.-Ж. 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.

3.3.3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ АДСОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ N₂ ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ Bi₂O₃

Методом адсорбции-десорбции N₂ были исследованы порошки субмикронного Bi₂O₃. На графиках (Рис. 67) не наблюдается петля гистерезиса, это свидетельствует о том, что в образце практически отсутствует пористость, которая могла бы быть оценена методом адсорбции-десорбции N₂. По-видимому, произошло закрытие пор при оплавлении поверхностного монослоя кристаллитов в ходе термообработки.

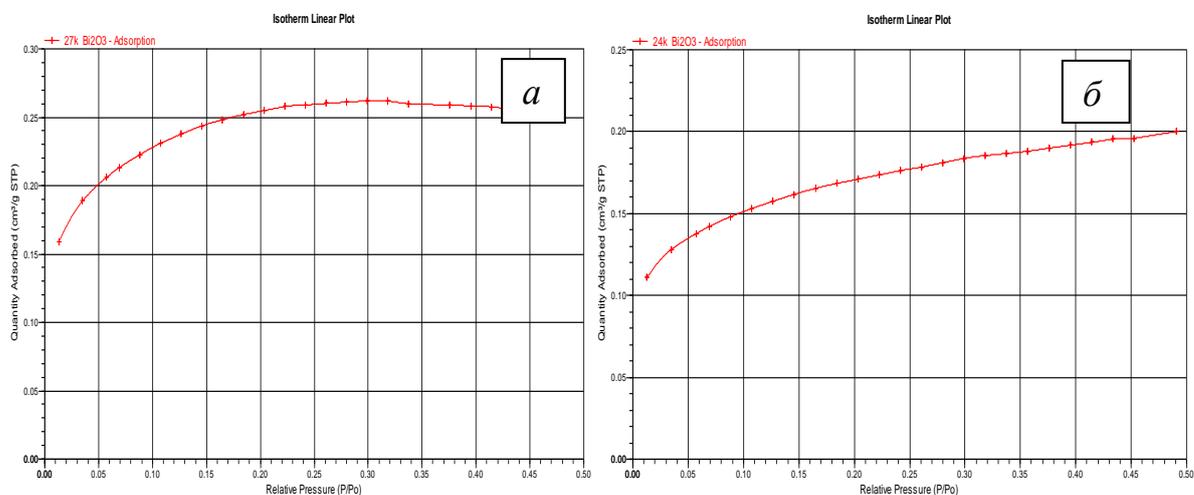


Рис. 67. Графики адсорбции N₂ на поверхности высокодисперсных Bi₂O₃:
a - образца №5, *б* - образца №3 (Таблица 3).

3.4. МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛ-СОДЕРЖАЩЕГО ЗОЛЯ

В качестве стабилизатора металл-содержащих золей использовали ГМТА. Нами предложена модель, объясняющая механизм стабилизации золя в ходе синтеза порошков оксидов металлов в присутствии АсАс (Рис. 68). 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).

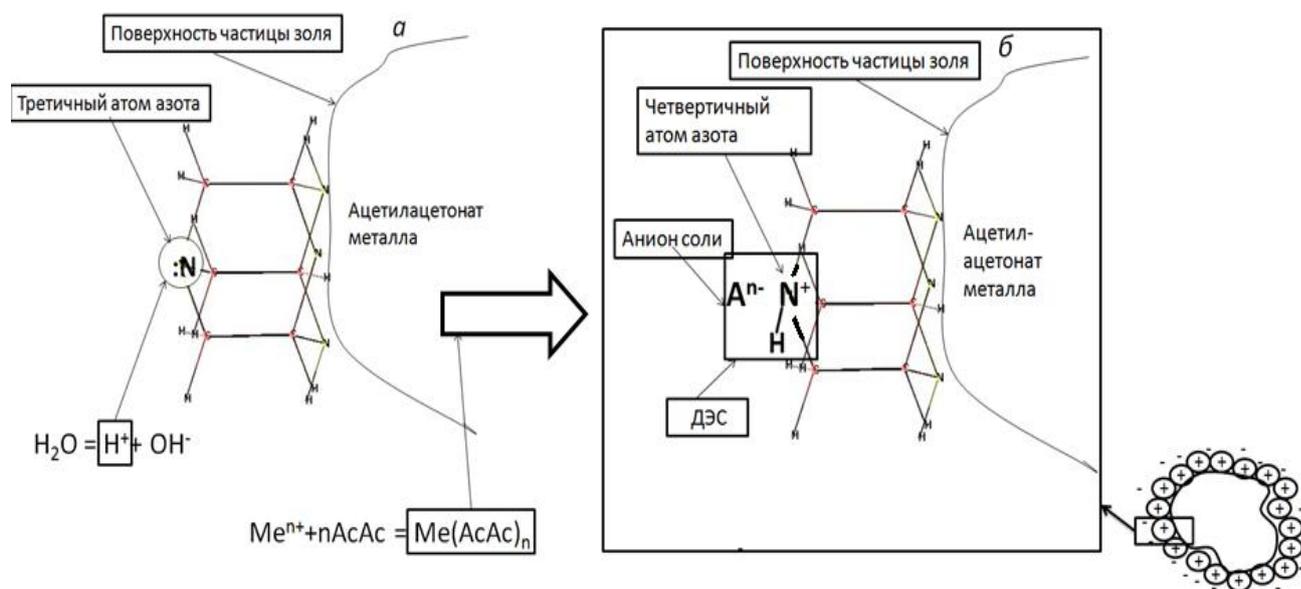


Рис. 68. Схема формирования двойного электрического слоя с участием ГМТА на поверхности частиц металл-содержащего золя в водной среде.

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. 68а). В результате поверхность частиц становится положительно заряженной. На втором этапе реализуется взаимодействие анионов соли с четвертичным атомом азота в протонированном ГМТА (Рис. 68б) с образованием двойного электрического слоя. Он создает высокий потенциальный барьер на поверхности частиц золя, препятствуя их агрегации. Таким образом реализуется стабилизирующая функция ГМТА.

Полученный в процессе упаривания золя гель в дальнейшем подвергали термообработке. Как известно, при нагревании может происходить укрупнение частиц за счет спекания или Оствальдова созревания. При этом прочно удерживаемые на поверхности частиц золя объемные молекулы ГМТА создают стерические затруднения для сближения и укрупнения частиц путем слияния. В свою очередь, наличие одноименных зарядов на поверхности частиц золя также препятствует их сближению. По-видимому, при прокаливании по разработанному

нами ступенчатому графику формирование поверхности частиц золя происходит быстрее, чем разрушается двойной электрический слой. Поэтому к моменту его разрушения (температура 340-370°C), процесс формирования поверхности частиц завершается, и в ходе дальнейшего повышения температуры происходит только кристаллизация без агломерации.

3.5. УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ Cr_2O_3 ^{1,2}

На примере синтеза нанопорошков Cr_2O_3 продемонстрирована гибкость разработанного золь-гель метода. Для установления влияния состава реакционной смеси на физико-химические свойства полученных порошков Cr_2O_3 варьировали мольные отношения стабилизаторов и АсАс, с одной стороны, и хрома – с другой. В сводной Таблице 4 приведены эти мольные отношения, а также размер кристаллитов и доля микродеформаций, по данным рентгеновской дифракции (Приложение 4).

Анализ данных Таблицы 4 показывает, что величина мольных отношений реагентов ГМТА/Сг и АсАс/Сг не влияет на фазовую чистоту полученного порошка Cr_2O_3 . При этом дисперсность, как выяснилось, можно регулировать в интервале от 41 до 84 нм (средние размеры порошков, по данным рентгеновской дифракции). Наибольший размер кристаллитов был получен при величинах отношений ГМТА/Сг = 1 и АсАс/Сг = 2, наименьший - при соотношении ГМТА/Сг = 2 и АсАс/Сг = 3. Доля микродеформаций была невысока и составляла 0,04-0,11 %.

1. Трусова Е.А., Загайнов И.В., **Вохминцев К.В.** // Перспективные материалы. 2011.- Т.13.С. 164-172.
2. Трусова Е.А., **Вохминцев К.В.**, Хрущева А.А., Писарев С.А. // Химическая технология. 2013. – Т.5. С. 269–279.

Гистограммы на Рис. 69 демонстрируют инвариантность предложенного метода. Они показывают, что изменяя состав реакционной смеси, можно контролировать дисперсность полученного порошка в широком диапазоне. На Рис. 70 и 71 представлены микрофотографии (СЭМ) порошков № 6 и № 8 с наименьшим и наибольшим размером кристаллитов из представленных в Таблице 4. Следует отметить относительно высокую однородность частиц порошков по размерам и форме. При этом размеры большинства отдельных частиц на микрофотографиях совпадают с расчетными данными рентгеновской дифракции по дисперсности (Приложения 4.6 и 4.8).

Таблица 4. Условия синтезов и данные рентгеновской дифракции для однофазных нанопорошков Cr_2O_3 , полученных из нитрата хрома.

D – средний размер кристаллитов, e - доля микродеформации

№№	ГМТА/Cr, мол.	AcAc/Cr, мол.	D, нм	e, %
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

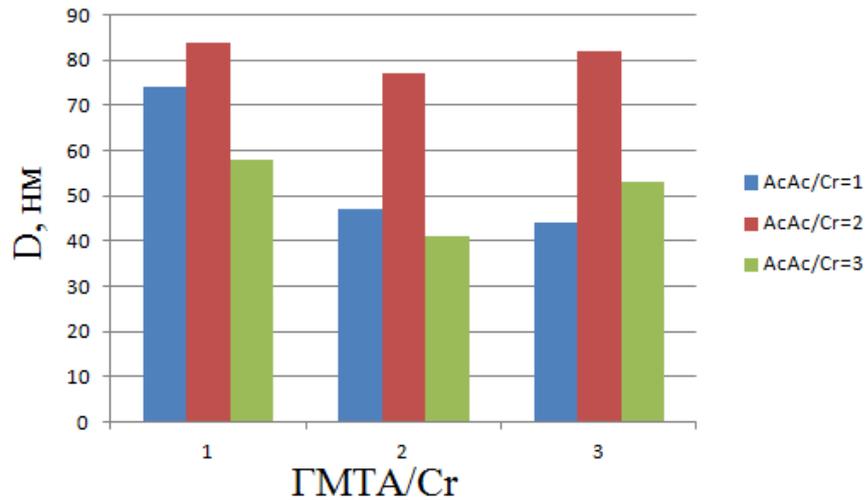


Рис. 69. Средний размер кристаллитов (D) Cr_2O_3 (по данным рентгеновской дифракции) при различных величинах мольных отношений AcAc/Cr и ГМТА/Cr в реакционной массе.

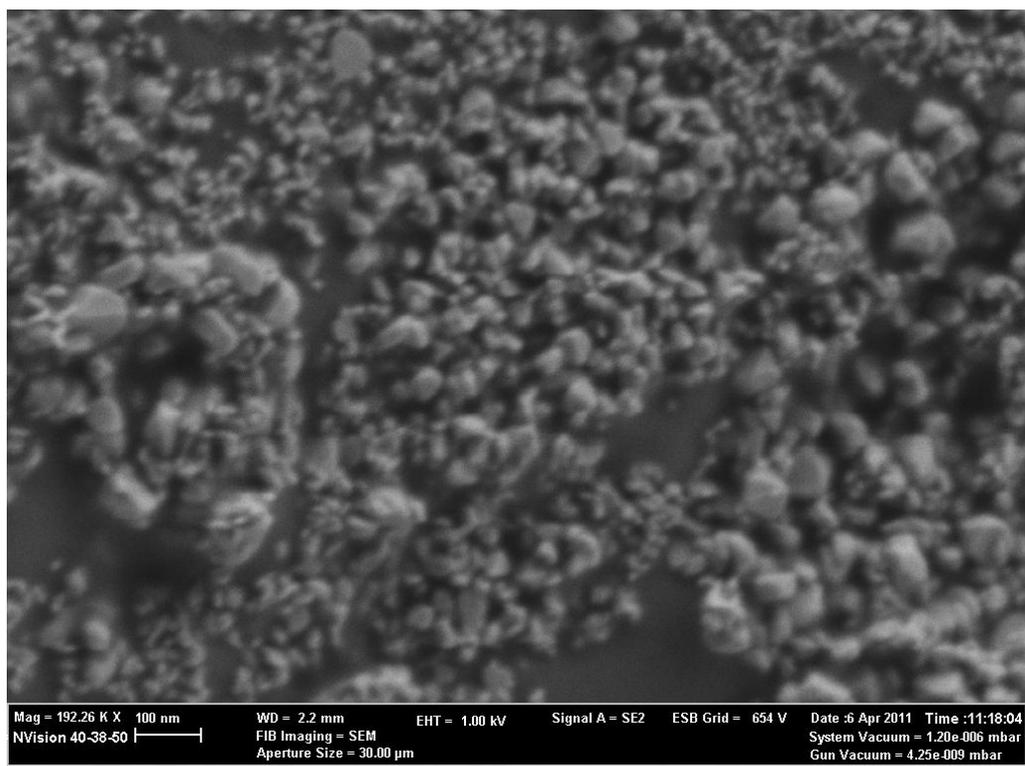


Рис. 70. Микрофотография (СЭМ) порошка Cr_2O_3 (образец №6, Таблица 4).

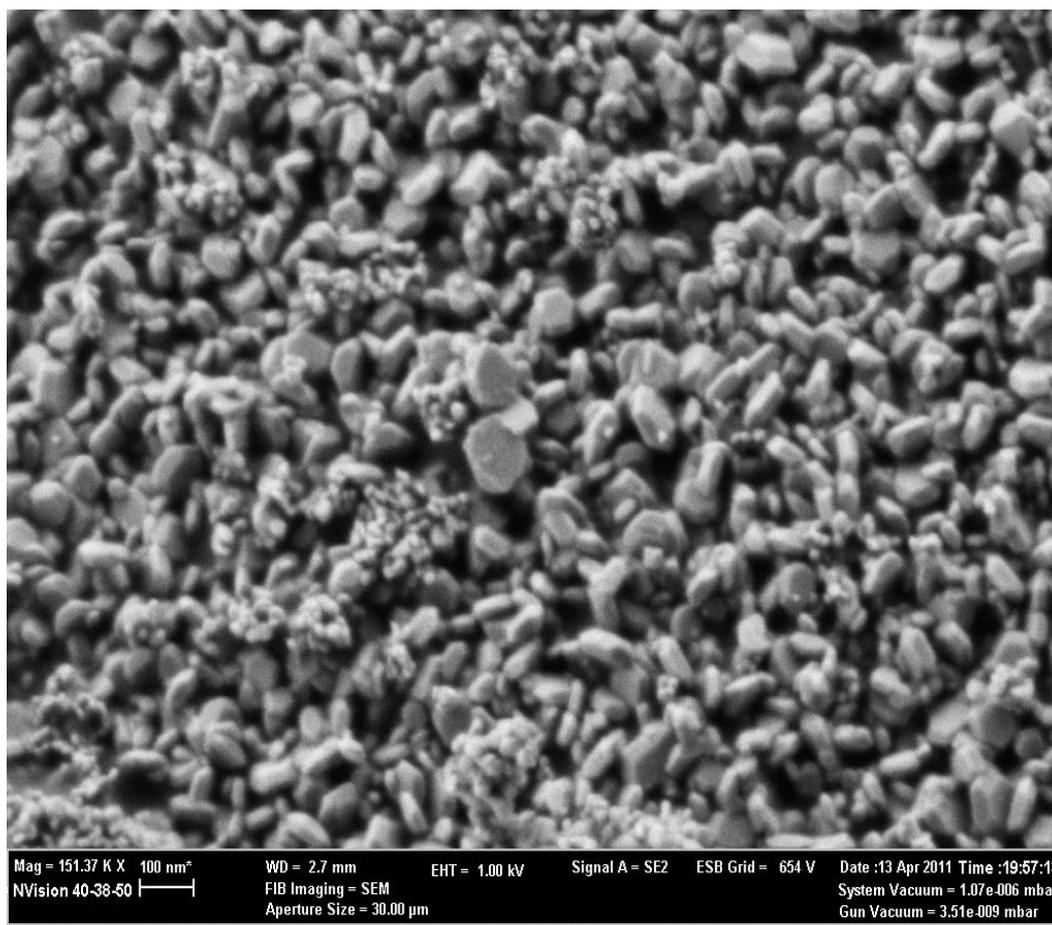


Рис. 71. Микрофотография (СЭМ) порошка Cr_2O_3 (образец №8, Таблица 4).

3.6. ПОРОШКИ ОКСИДОВ Ce, Cu, Ni, Y, Zr^{1,2}

Помимо серий нанопорошков, описанных выше, были получены порошки оксидов Ce, Cu, Ni, Y, Zr. Все порошки относились к ультрадисперсным или были близки к ним по размерам (Таблица 5), так, для CuO средний размер кристаллитов составлял 120 нм. По данным рентгеновской дифракции, все порошки были однофазными за исключением оксида никеля, в котором наблюдалась примесь Ni^0 (Рис. 72а, 73а, 74а, 75 и 76).

1. Трусова Е.А., Загайнов И.В., **Вохминцев К.В.** // Перспективные материалы. 2011.- Т.13.С. 164-172.

2. Трусова Е.А., **Вохминцев К.В.**, Хрущева А.А., Писарев С.А. // Химическая технология. 2013. – Т.5. С. 269–279.

Также на Рис. 72б, 73б и 74б представлены микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, порошков оксидов иттрия, циркония, церия, на которых видно, что размеры частиц в агломератах соответствуют средним размерам кристаллитов, рассчитанным методом Селякова-Шерера (Таблица 5).

Таблица 5. Фазовый состав и размер кристаллитов полученных порошков оксидов металлов (по данным рентгеновской дифракции)

Оксид металла	Фазовый состав (мас. %)	Средний размер кристаллита (РФА), нм.
CeO ₂	100	8±1
CuO	100	110-130*
NiO	Ni (14) NiO (86)	100-110* 41±6
Y ₂ O ₃	100	6±1
ZrO ₂	100	8±1

*по данным ПЭМ

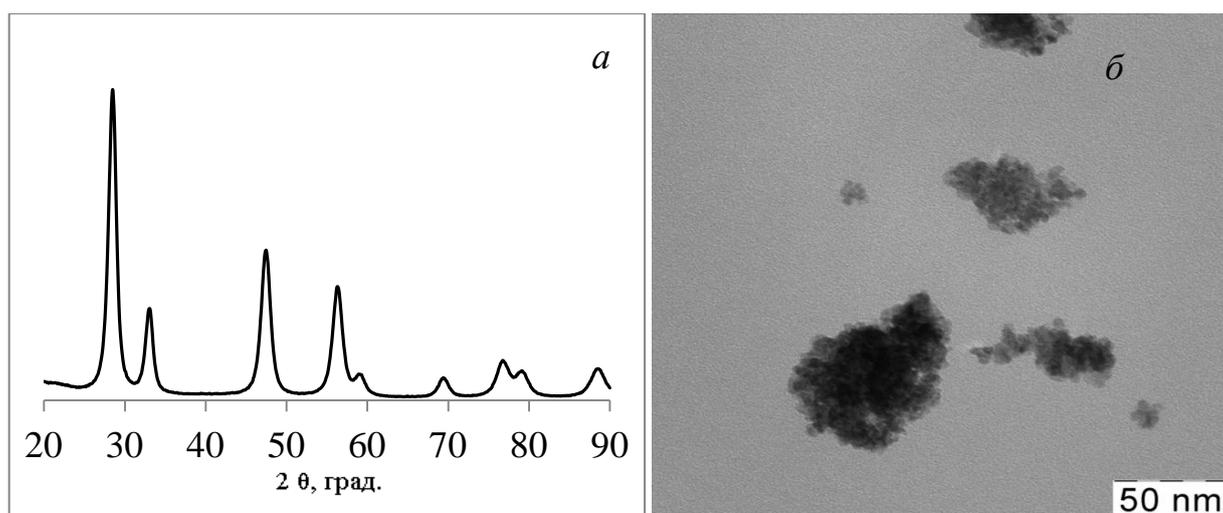


Рис. 72. Дифрактограмма (а) и микрофотография (ПЭМ) (б) порошка CeO₂.

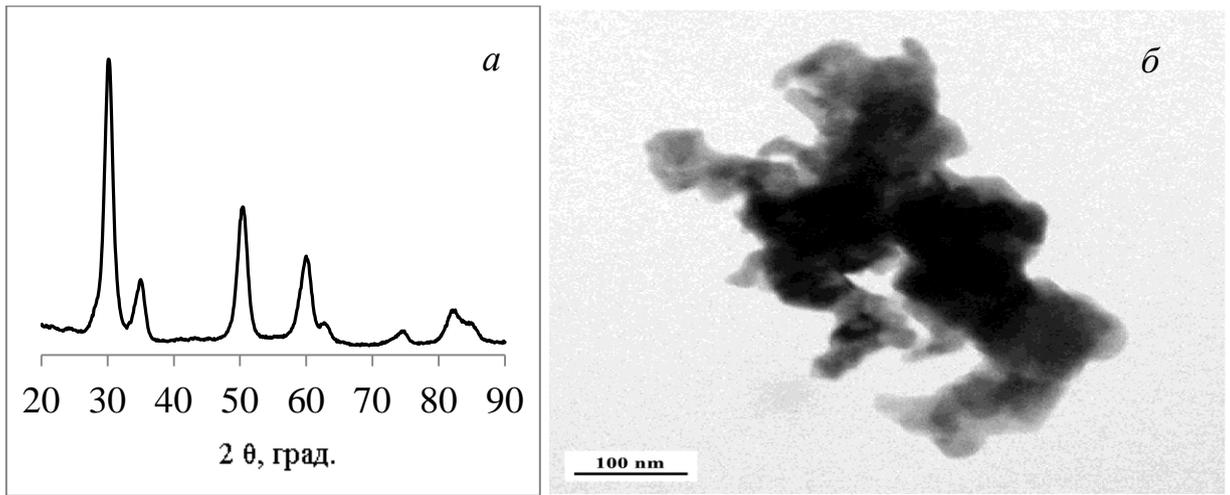


Рис. 73. Дифрактограмма (а), микрофотография (ПЭМ) (б) порошка ZrO_2 .

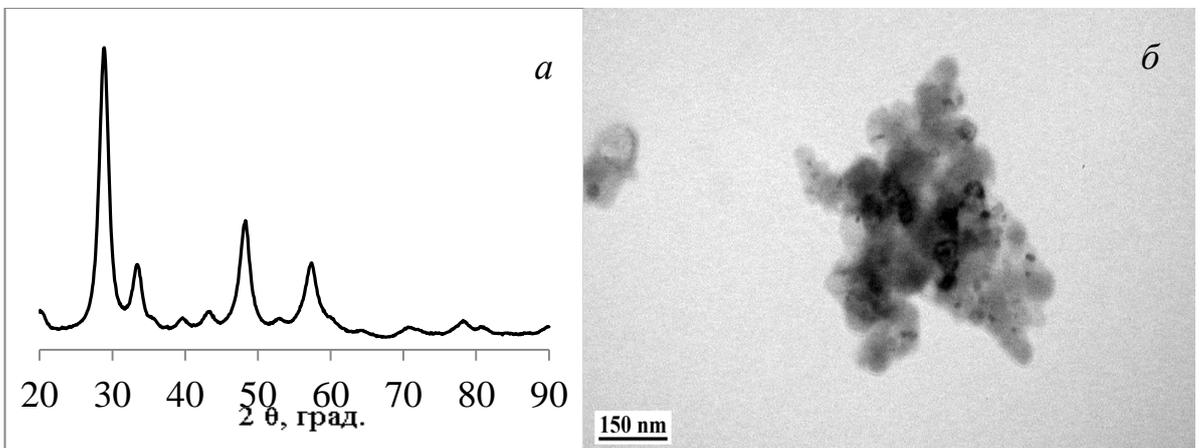


Рис. 74. Дифрактограмма (а), микрофотография ПЭМ (б) порошка Y_2O_3 .

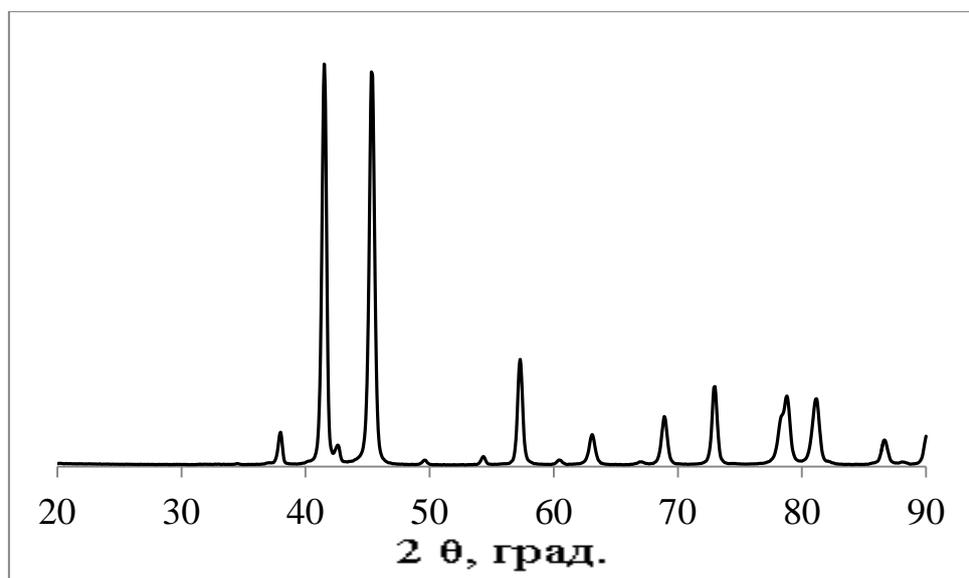


Рис. 75. Дифрактограмма порошка CuO .

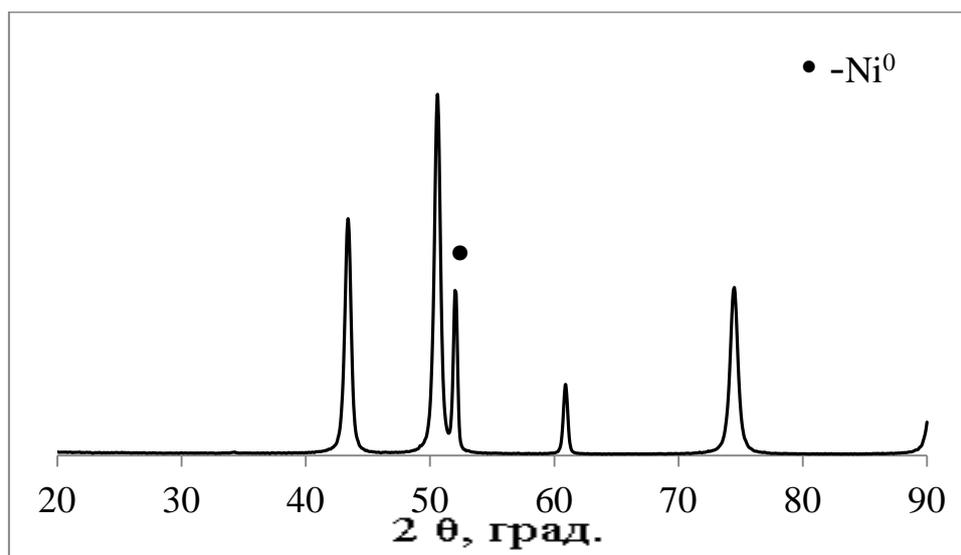


Рис. 76. Дифрактограмма порошка NiO.

3.7. УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

$\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ И $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ¹

Были получены ультрадисперсные порошки твердых растворов на основе ZrO_2 с брутто формулами $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,25, 0,37, 0,5, 0,75$) и $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0,25, 0,5, 0,75$). Проведено сравнение их фазового состава и морфологии с чистым ZrO_2 , полученным тем же методом. Размер кристаллитов твердых растворов рассчитывали по методу Ритвельда. По данным элементного анализа, остаточное содержание углерода во всех образцах не превышало 0,08 мас.%. Выход целевого продукта составлял 90-95% по металлу от расчетного.

В Таблице 6 приведены фазовый состав и размер кристаллитов полученных порошков (по данным рентгеновской дифракции). Показано, что все порошки полученных твердых растворов относились к ультрадисперсным и являлись однофазными (Рис. 77 и 78).

¹Trusova E.A., Khrushcheva A.A., Vokhmintcev K.V. // Journal of the European ceramic society. 2013.- V. 32, I. 9. – P. 1977–1981

Таблица 6. Фазовый состав и средний размер кристаллитов полученных твердых растворов (по данным рентгеновской дифракции)

№№	Фазовый состав	Средний размер кристаллитов, нм	Микродеформации, %
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-δ}	9	1,08
7	Ce _{0,5} Zr _{0,5} O _{2-δ}	7	1,63
8	Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	7	1,04

На Рис. 77 представлены дифрактограммы твердых растворов Ce_xZr_(1-x)O₂. Показано, что во всех случаях, кроме Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂ были получены однофазные твердые растворы. Положение рефлексов для твердых растворов схоже с положением рефлексов для оксида церия, что указывает на стабилизацию структуры флюорита оксида церия атомами циркония. При этом положение рефлексов смещается в сторону больших значений с увеличением содержания оксида циркония. Параметры решетки уменьшаются с увеличением содержания оксида циркония, что согласуется с законом Vegard.

По данным рентгеновской дифракции, фаза Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂ имеет структуру тетрагонального ZrO₂ - tP6, хотя по данным [155], он должен иметь структуру CeO₂ - cF12. По-видимому, часть оксида церия не вошла в решетку оксида циркония, но из-за высокой дисперсности и близкого расположения рефлексов

фаз $ZrO_2(tP6)$ и $CeO_2(cF12)$ ее не удалось обнаружить с помощью рентгеновской дифракции.

Порошки $Y_xZr_{1-x}O_2$ имели кубическую структуру типа флюорита. Средний размер их кристаллитов составлял 3-6 нм в зависимости от содержания ионов Y^{3+} 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 7, Рис. 78).

На Рис. 79а представлена микрофотография чистого ZrO_2 , на которой видно, что агломерат с размерами 100-120 нм состоит из однородных частиц с размерами, не превышавшими 10 нм, что соответствует результатам рентгеновской дифракции (Таблица 6). На Рис. 79б показан агломерат твердого раствора $Y_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ с размерами ~130 нм, который состоит из частиц диаметром 2-4 нм, что соответствует расчетному размеру кристаллитов, по данным рентгеновской дифракции (Таблица 6). Адсорбцией-десорбцией N_2 (-196°C) на $Y_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ и методом БЭТ было показано, что порошок имел удельную поверхность 105 м²/г, которая была обеспечена, главным образом, микропорами (Рис. 80). С помощью темнопольного режима съемки методом ПЭМ было показано, что агрегат образован дискретными частицами (Рис. 79в).

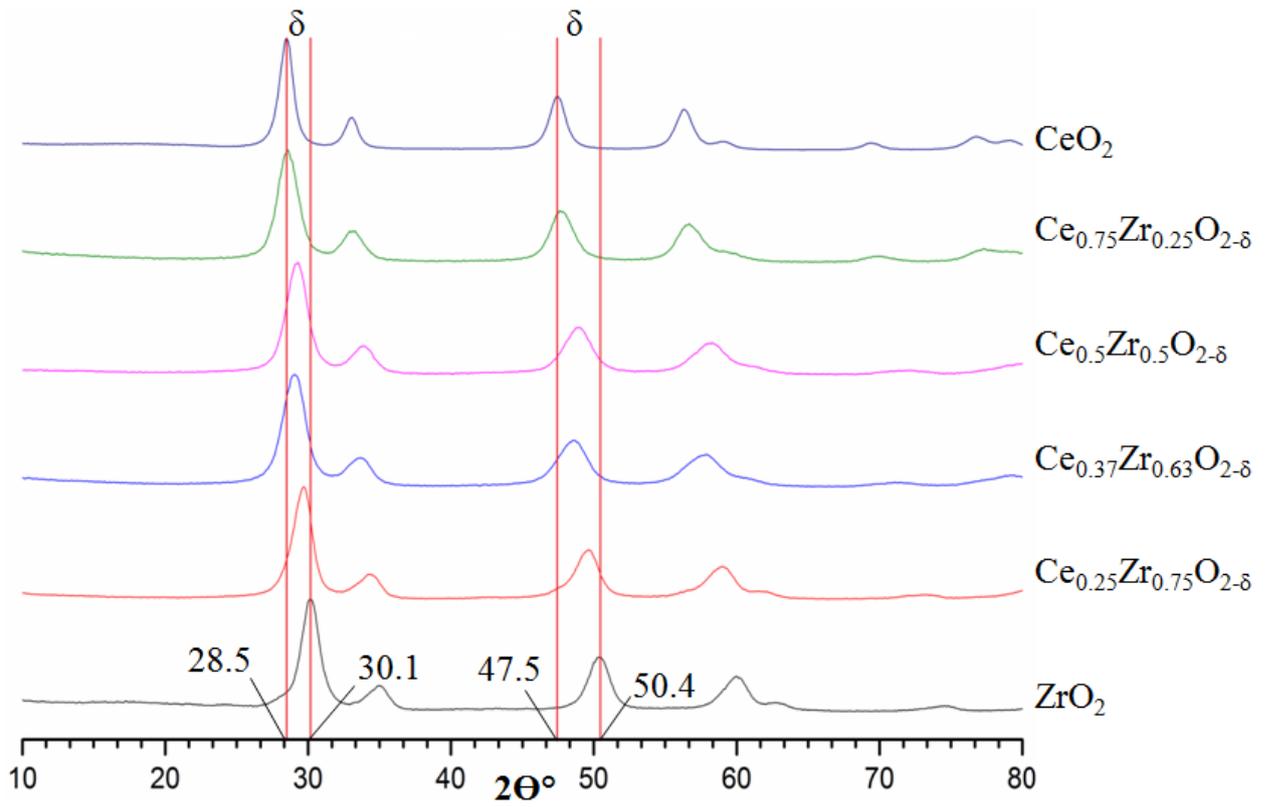


Рис. 77. Диффрактограммы твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_{2-\delta}$

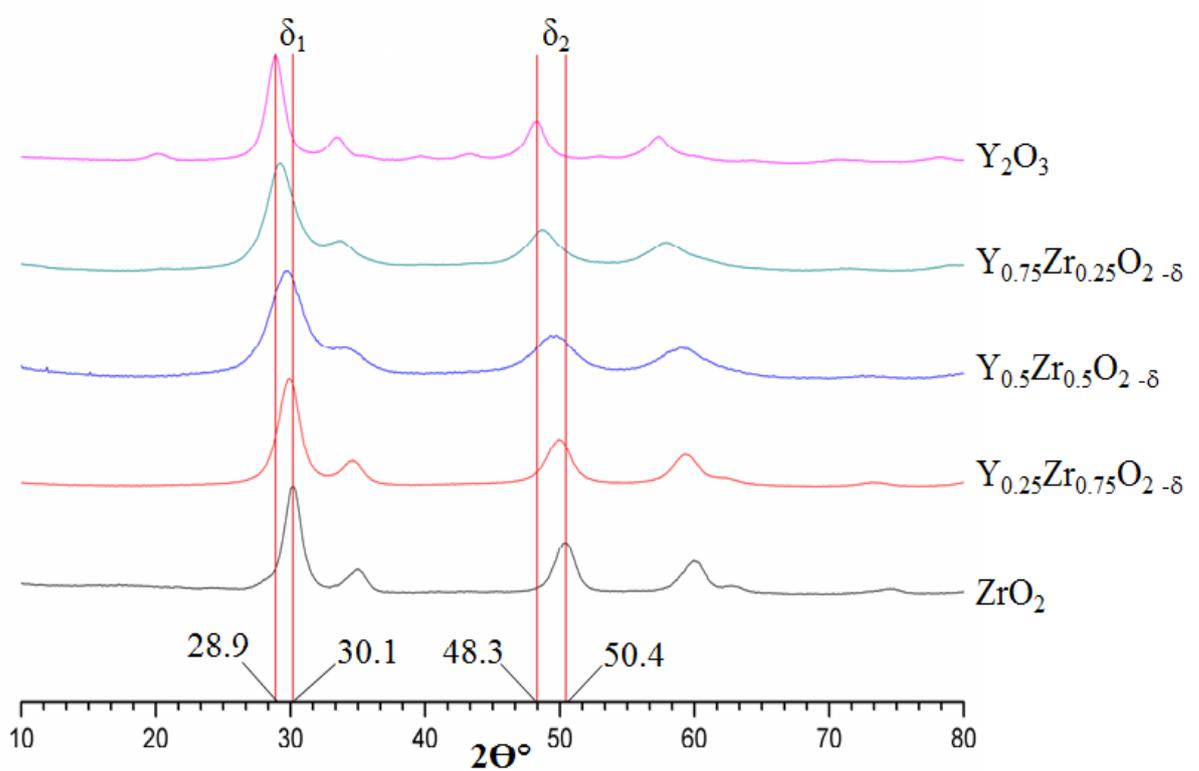


Рис. 78. Диффрактограммы твердых растворов $\text{Y}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_{2-\delta}$

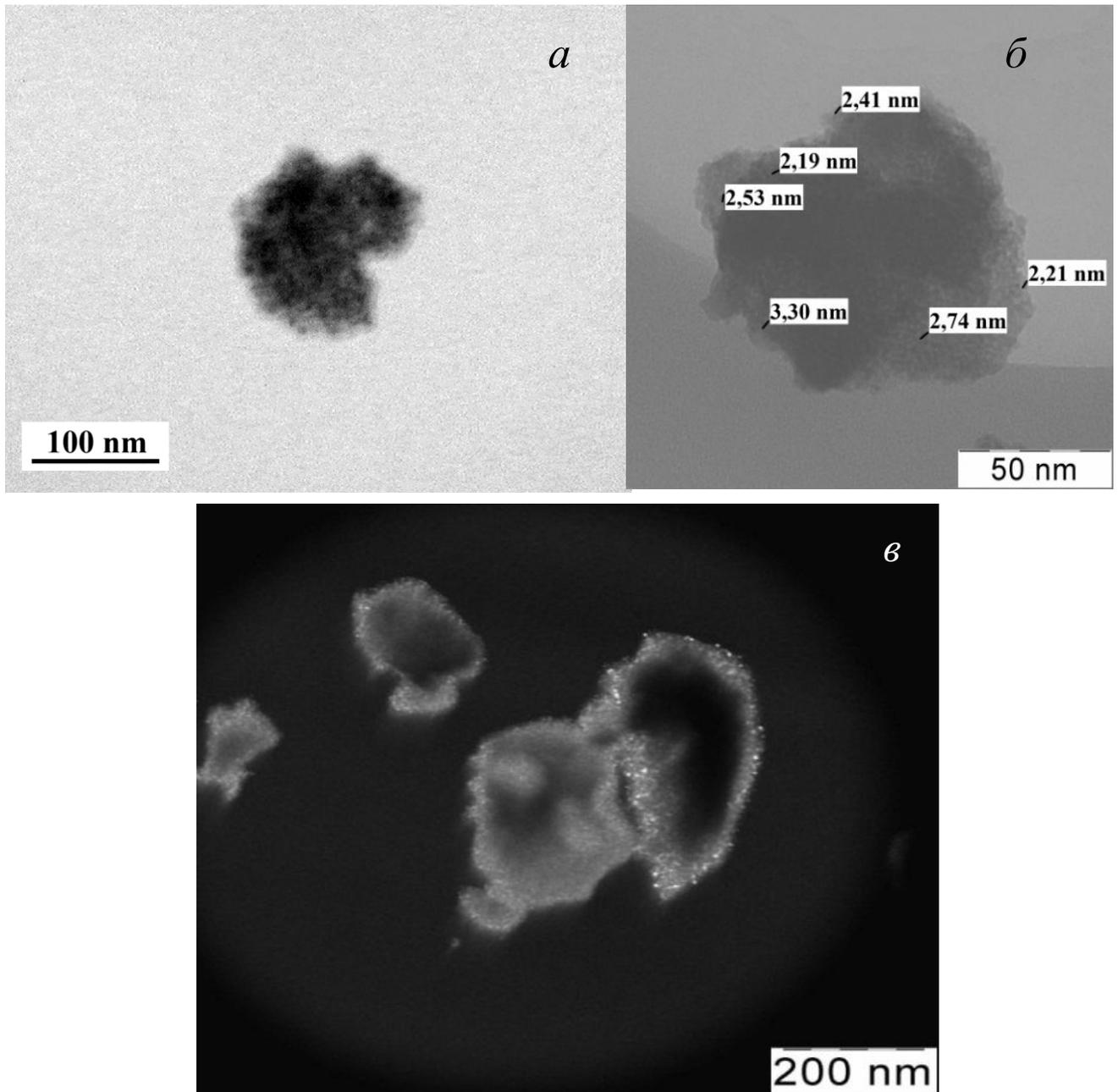


Рис. 79. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, порошков:
 ZrO_2 (*a*), $Y_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (*б* и *в*).

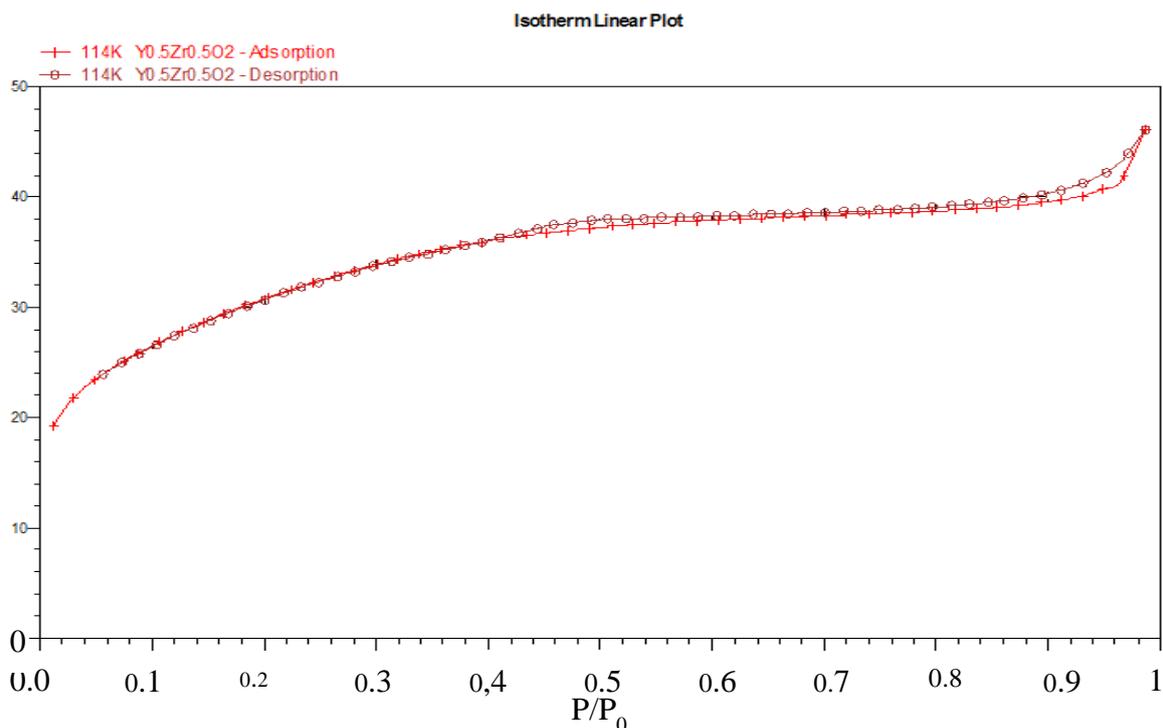


Рис. 80. Изотерма адсорбции-десорбции N_2 на порошке $Y_{0,5}Zr_{0,5}O_2$.

3.8. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ZnO , ДЕКОРИРОВАННЫХ 1-2 ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ¹

Как известно, при получении ультрадисперсных смесей создание условий их химической гомогенизации является труднопреодолимой проблемой. В ходе работы предложена концепция химического декорирования наночастиц ZnO вторым и третьим оксидами металлов. Такой подход позволяет обеспечить равномерное распределение всех компонентов смеси по объему материала и поможет в решении проблемы получения химически гомогенных смесей.

В качестве основы был взят порошок ZnO со средним размером кристаллитов 32 нм, который был декорирован 1-2 оксидами 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 обязательно являлся Bi_2O_3 .

¹Trusova E.A., Vokhmintcev K.V. // Journal of the American ceramic society. 2014. V. 97, № 1. P. 135-140.

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 (схема на Рис. 81). Золь наносили на порошок прокаленного при 500°C ZnO при перемешивании, упаривали при 95°C и затем подвергали прокаливанию при 550°C по стандартному графику. В случае тройных систем нанесение осуществляли из смешанного золя, приготовленного по описанной выше методике.

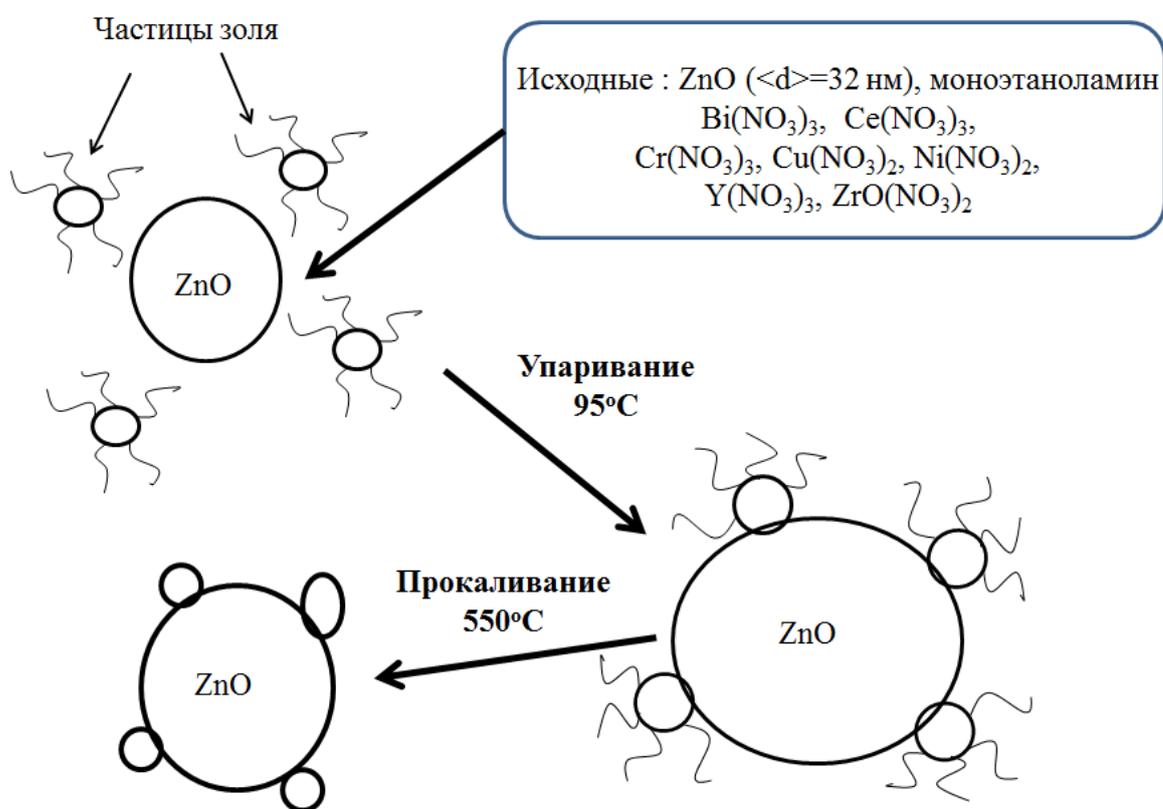


Рис. 81. Схема процесса декорирования наночастиц ZnO

В сводной Таблице 7 представлены данные рентгеновской дифракции для двойных и тройных декорированных систем на основе ZnO. Она позволяет оценить фазовый состав и дисперсность полученных композитов, провести сравнение распределения металлов между фазами в бинарных и тройных системах и установить влияние цинка на формирование структуры оксидов второго и третьего металлов при использовании смешанного золя. Все порошки имели очень низкие доли микродеформаций кристаллической решетки .

Таблица 7. Результаты рентгеновской дифракции для 2х- и 3х-компонентных декорированных систем на основе ZnO

D – средний размер кристаллитов, 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	84,3	75	0,09	94,6	50	-	-	-	-
β-Bi ₂ O ₃	9,2	71	0,12	-	-	-	61,2	<150*	0,12
BiO _(2-x)	6,6	9	0,5	-	-	-	38,8	9	0,08
CeO ₂	-	-	-	5,4	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	81,1	60	0,1	93,1	41	-	-	-	-
ZnCr ₂ O ₄	-	-	-	6,9	5	-	-	-	-
Bi ₆ Cr ₂ O ₁₅	11,8	42	-	-	-	-	23,7	42	0,16
Bi ₁₄ CrO ₂₄	7,1	28	-	-	-	-	-	-	-
Bi ₁₃ Cr ₅ O ₃₄	-	-	-	-	-	-	76,3	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	84,7	60	-	97,6	45	-	-	-	-
α-Bi ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	76,3	<200*	0,06
β-Bi ₂ O ₃	11,0	<200*	-	-	-	-	2,0	<200*	-
Bi ₂ CuO ₄	4,3	<200*	-	-	-	-	21,7	<200*	0,12
CuO	-	-	-	2,4	40	-	-	-	-

Продолжение Таблицы 8									
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	е, %	мас. %	D, нм	е, %	мас. %	D, нм	е, %
ZnO	84,7	60	-	100	54,5	-	-	-	-
β-Bi ₂ O ₃	7,1	85	0,03	-	-	-	74,0	80	-
BiO _(2-x)	7,0	13	0,79	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	2,3	50	-	-	-	-	-	-	-
(Bi,Zr)O _(2-x)	-	-	-	-	-	-	26,0	40	-
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	е, %	мас. %	D, нм	е, %	мас. %	D, нм	е, %
ZnO	82,9	43	0,11	96,9	45	-	-	-	-
β-Bi ₂ O ₃	10,4	11	0,03	-	-	-	-	-	-
Bi ₂ YO ₆	3,5	37	0,37	-	-	-	-	-	-
Y ₂ O ₃	3,2	12	-	3,1	5	-	-	-	-
(Bi _{0,73} Y _{0,27}) ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	51,8	-	-
(Bi _{0,6} Y _{0,4}) ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	48,2	-	-
ZnO, Bi₂O₃, NiO									
Фаза	16. ZnO-Bi ₂ O ₃ -NiO			17. ZnO-NiO			18. Bi ₂ O ₃ -NiO		
	мас. %	D, нм	е, %	мас. %	D, нм	е, %	мас. %	D, нм	е, %
ZnO	82,0	65	0,11	96,0	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

3.8.1. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ZnO, ДЕКОРИРОВАННЫХ Bi_2O_3

Предложенная концепция химического декорирования впервые была реализована на примере декорирования оксида цинка оксидом висмута (3 мол.%). На Рис. 82 представлена микрофотография частицы такого порошка, полученная с помощью ПЭМ. На поверхности укрупнившихся до 35-60 нм частиц ZnO видны частицы Bi_2O_3 размером 2-4 нм (отмечены стрелками), что на 2 порядка меньше, чем у частиц порошков чистого Bi_2O_3 .

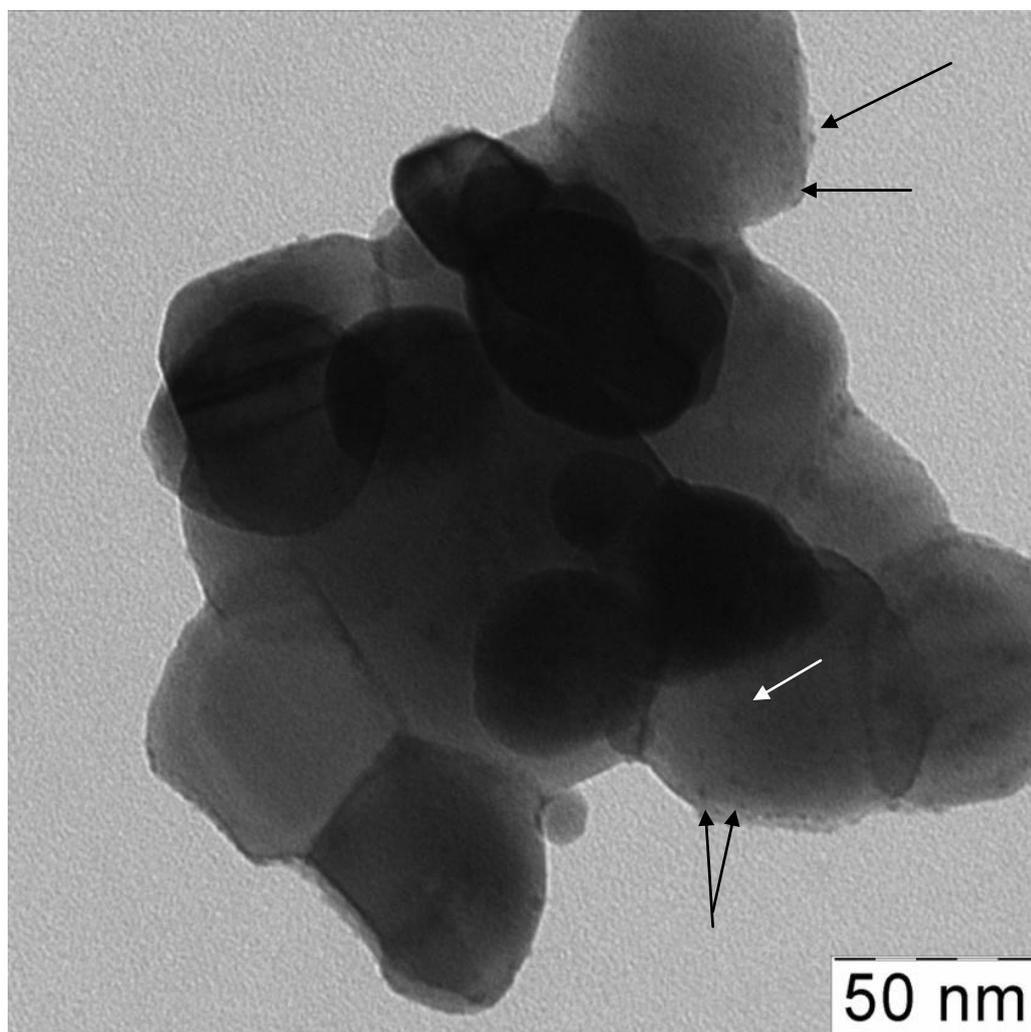


Рис. 82. Микрофотография (ПЭМ) порошка, состоящего из наночастиц ZnO, декорированных 3 мол.% Bi_2O_3 (отмечены стрелками).

На Рис. 83 представлена дифрактограмма порошка, состоящего из наночастиц ZnO, декорированных 3 мол.% Bi_2O_3 . Анализ рентгеновской

дифракции показывает наличие рефлексов, соответствующих фазам, указанным в Таблице 7. Рассчитанный средний размер кристаллитов ZnO (вюрцит) удовлетворительно совпадал с оценочными размерами частиц по микрофотографии, полученной с помощью ПЭМ (Рис. 82). Bi_2O_3 был представлен в виде двух модификаций со следующими индексами Пирсона: tP20 и c166. Первая соответствует метастабильной бета-модификации, последняя, c166, может быть цинк-содержащей формой с брутто формулой $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$, что обусловлено хорошей растворимостью оксидов цинка и висмута друг в друге.

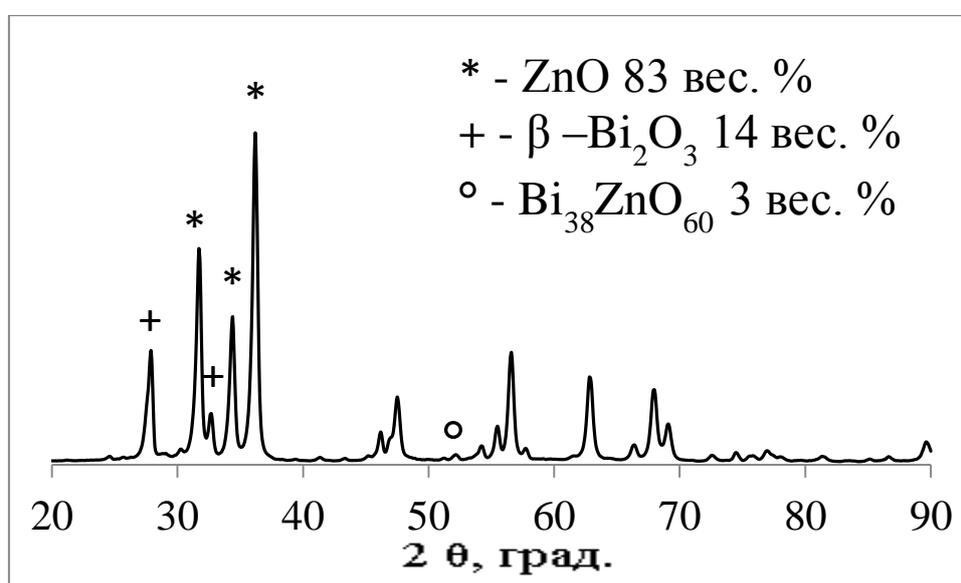


Рис. 83. Дифрактограмма порошка ZnO, декорированного 3 мол.% Bi_2O_3

3.8.2. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ZnO, ДЕКОРИРОВАННЫХ Bi_2O_3 И NiO

Тройная система была получена путем декорирования наночастиц ZnO одновременно оксидами Bi и Ni. При этом для сравнения были получены три ультрадисперсных порошка, в которых мольное отношение компонентов составляло: $\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{NiO} = 95/3/2$, $\text{ZnO}/\text{NiO} = 95/2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{NiO} = 3/2$. На Рис. 84а-в представлены их дифрактограммы, в Таблице 7 приведены расчетные результаты их исследования методом рентгеновской дифракции.

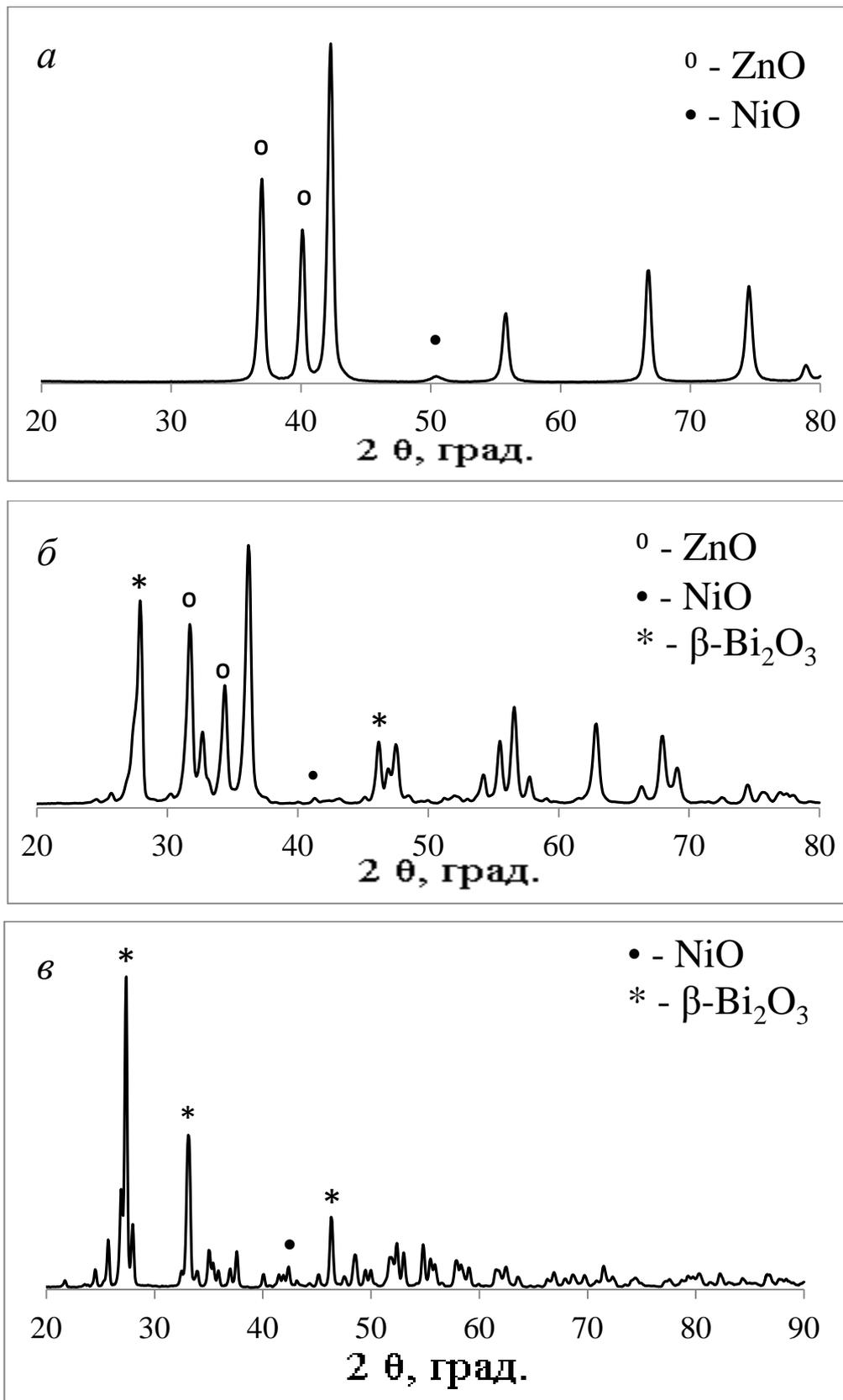


Рис. 84. Дифрактограммы порошков: ZnO, декорированного NiO (CoK_α) (а), ZnO, декорированного NiO и Bi₂O₃ (б), бинарной композиции NiO-Bi₂O₃ (в).

Для получения ZnO-NiO композиции был использован прокаленный при 500°C порошок ZnO со средним размером кристаллитов 29 нм (по данным рентгеновской дифракции) и Ni-содержащий золь, приготовленный по описанной выше методике. По данным рентгеновской дифракции, в системе присутствуют две фазы: ZnO и NiO (Рис. 84а). Наблюдается укрупнение исходных частиц ZnO, по-видимому, в результате повторного прокаливания при повышенной температуре (550°C). В композиции средний размер кристаллитов ZnO увеличился до 48 нм (рассчитано по данным рентгеновской дифракции). При этом дисперсность нанесенного NiO оказалась практически на порядок ниже, чем в порошке чистого NiO (Таблица 5).

На микрофотографии бинарной системы ZnO-NiO (Рис. 85а) видно, что на поверхности частиц ZnO расположены кристаллиты правильной формы с размерами 3÷5×6÷12 нм. Это удовлетворительно соответствует рассчитанному по методу Ритвельда среднему размеру кристаллитов фазы нанесенного NiO (Таблица 7).

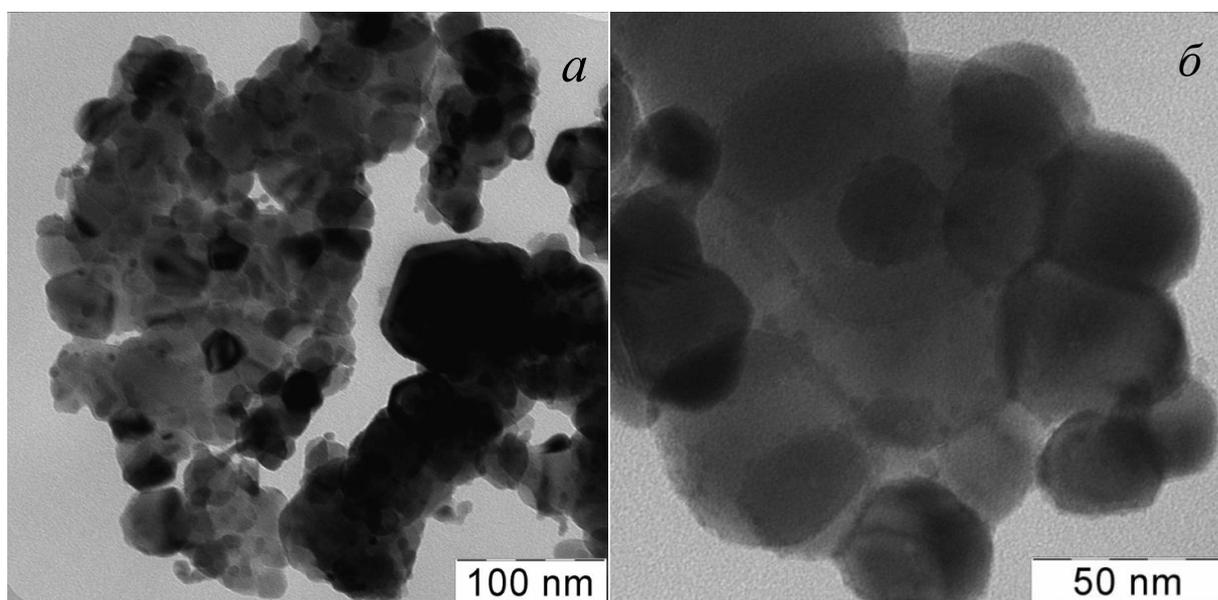


Рис. 85. Микрофотографии (ПЭМ) порошка ZnO, декорированного NiO (а), Bi₂O₃ и NiO (б)

На ПЭМ микрофотографии тройного композита (Рис. 85б) можно наблюдать частицы ZnO покрытые частицами NiO и Bi₂O₃. В соответствии с результатами рентгеновской дифракции, размеры частиц Bi₂O₃ и NiO на поверхности наночастиц ZnO был в 1,5-2,5 раз, чем в подобных бинарных композициях, что соответствует результатам исследования методом ПЭМ (Рис. 85б). Следует отметить некоторые особенности результатов рентгеновской дифракции тройной системы. В соответствии с условиями синтеза и результатами элементного анализа, содержание NiO составляет 2 мас.%. В то же время фаза Ni_{0,84}Zn_{0,16}O не была детектирована в тройном композите, хотя ее присутствие наблюдали в двойном композите NiO/ZnO (Рис. 84е).

3.8.3. ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ ZnO-Bi₂O₃ И ZnO-Bi₂O₃-NiO МЕТОДОМ ФУРЬЕ-ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Для исследования характера взаимодействия между декорирующими частицами и поверхностью ZnO и доказательства факта химического декорирования полученные порошки были исследованы методом Фурье-ИК-спектроскопии. На Рис. 88 представлены ИК-спектры ZnO, декорированного Bi₂O₃, NiO и одновременно обоими оксидами. В области, где следует ожидать полос от обертонов колебательных частот связей Zn-O, 800-1100 см⁻¹, прослеживается влияние на связь Zn-O оксидов висмута и никеля в случае тройной системы.

В образце ZnO, декорированного Bi₂O₃, в этой области проявляются две полосы 850 и 1014 см⁻¹, присутствие NiO приводит к проявлению в этой области трех полос от связей Zn-O: 875, 813 и 1030 см⁻¹. В спектре тройного композита наблюдаются четыре полосы: 868, широкая 838-820, 1030 и 1006 см⁻¹. Т.е. наблюдаются 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.

Практически все полосы сдвинуты, что указывает на существование взаимодействия структурных элементов всех трех оксидов. Это является доказательством химической природы взаимодействия между частицами ZnO и декорирующими добавками и формирования 2D интерфейса между ними, который не проявляется в картине рентгеновской дифракции.

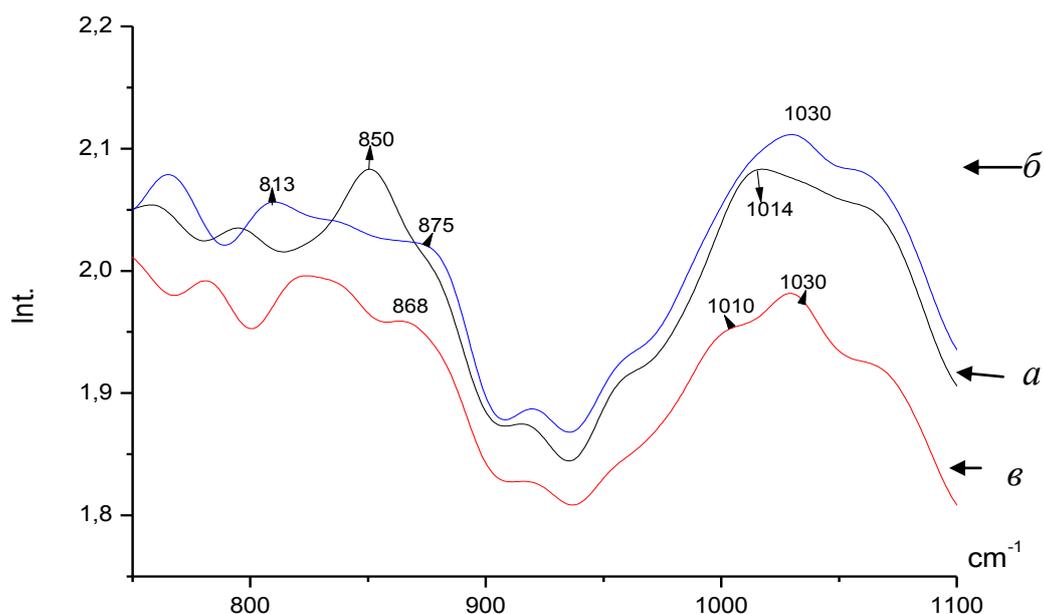


Рис. 88. Фурье-ИК-спектры порошков: ZnO-Bi₂O₃ (а), ZnO-NiO (б) и ZnO-Bi₂O₃-NiO (в)

3.8.4. НАНОЧАСТИЦЫ ZnO, ДЕКОРИРОВАННЫЕ Bi₂O₃ И CeO₂

Оксид цинка был декорирован оксидами Bi и Ce. Получены три порошка, в которых мольное отношение компонентов составляло ZnO/Bi₂O₃/CeO₂ = 95/3/2 и ZnO/CeO₂ = 95/2 и Bi₂O₃/CeO₂ = 3/2. Композиты исследовали методами РФА (Рис. 89, и в Таблице 7 приведены их фазовый состав и дисперсность.

Методом РФА не удалось обнаружить CeO₂ или какой-либо Ce-содержащей фазы в порошке ZnO-Bi₂O₃-CeO₂. Возможно, происходит растворение CeO₂ в Bi₂O₃, поскольку широко известны твердые растворы оксидов Ce и Bi [156-160].

Стоит отметить взаимное влияние на дисперсность друг друга оксидов ZnO и β - Bi_2O_3 . В случае тройной оксидной системы Zn/Bi/Ce размер кристаллита ZnO увеличивался с 50 до 75 нм, по сравнению с ZnO-CeO₂ (Таблица 7). При этом средний размер кристаллитов β - Bi_2O_3 уменьшался до 72 нм, по сравнению с двойными системами и Bi_2O_3 -CeO₂ (Таблица 7). Данные РФА подтверждаются результатами ПЭМ (Рис. 90). Так, на микрофотографии видны частицы размером 70-75 нм, поверхность которых покрыта частицами размером 10 нм.

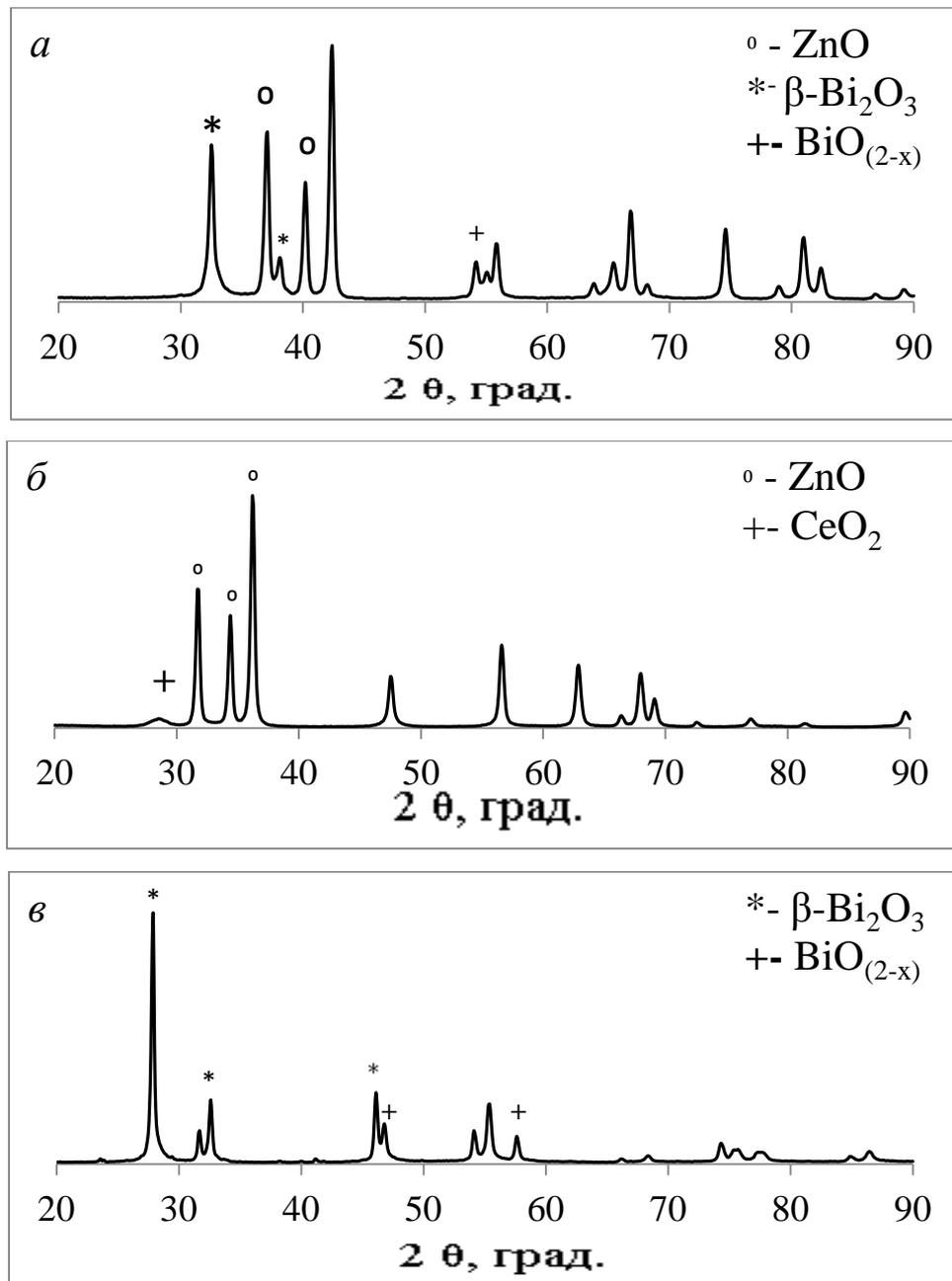


Рис. 89. Дифрактограммы порошков: ZnO, декорированного Bi_2O_3 и CeO_2 (CoK_α) (а), ZnO, декорированного CeO_2 (б) и бинарной системы Bi_2O_3 - CeO_2 (в).

Исследование методом ПЭМ порошка ZnO-CeO₂ (Рис. 91) показало, что частицы размером около 50 нм покрыты частицами с размером около 5 нм. По-видимому, это – частицы CeO₂, как следует из результатов рентгеновской дифракции (Рис 89 в).

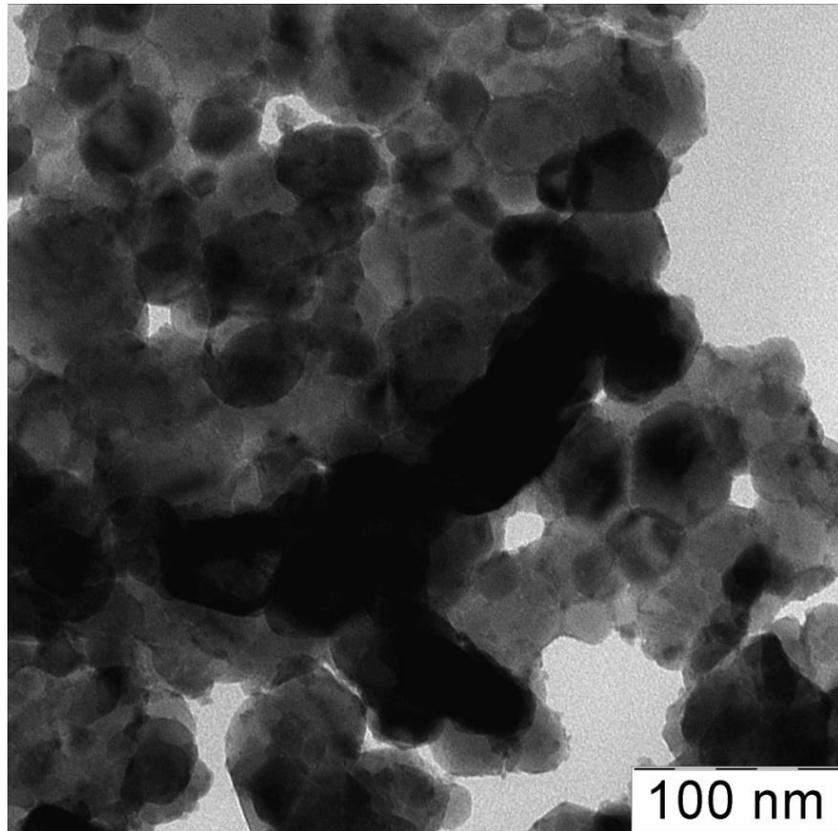


Рис. 90. Микрофотография ZnO, декорированного Bi₂O₃ и CeO₂

Показано, что удалось получить порошок с высокой степенью гомогенности, частицы CeO₂ равномерно распределены по поверхности частиц ZnO (Рис. 91а), однако часть CeO₂ сформировала агломераты, не связанные химически с поверхностью ZnO (отмечено белым овалом на Рис. 91б).

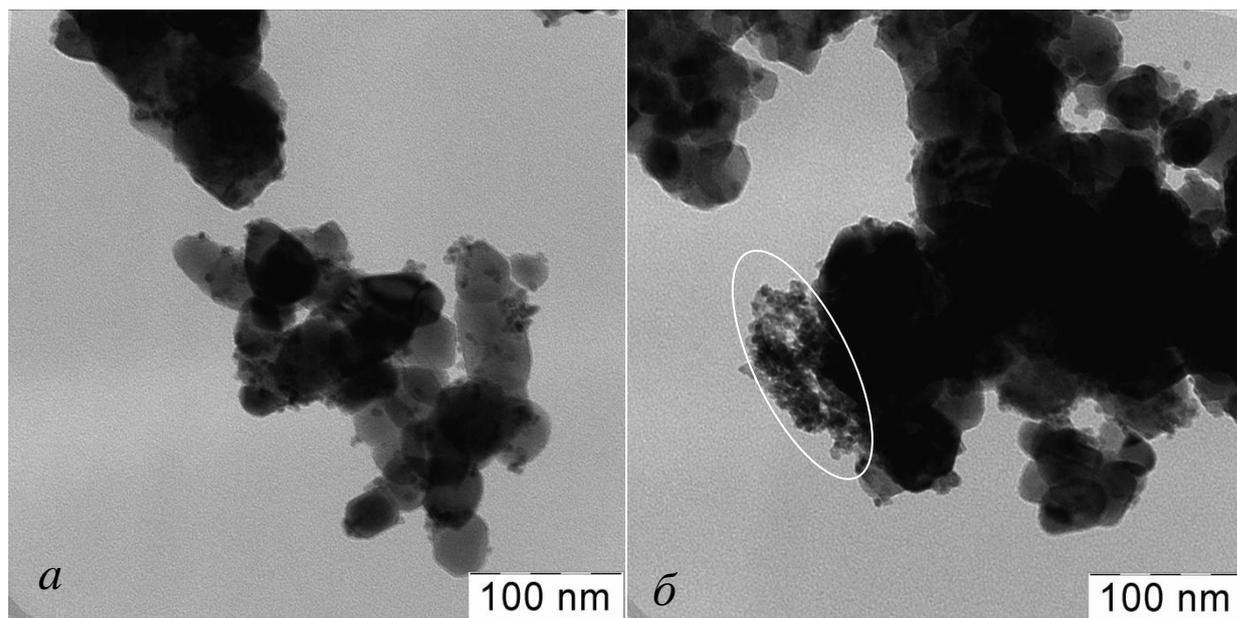


Рис. 91. ПЭМ Микрофотография ZnO, декорированного CeO₂

3.8.5. НАНОЧАСТИЦЫ ZnO, ДЕКОРИРОВАННЫЕ Bi₂O₃ И Y₂O₃

Наночастицы ZnO были декорированы оксидами висмута и иттрия. Получены три порошка, в которых мольное отношение компонентов составляло ZnO/Bi₂O₃/Y₂O₃ = 95/3/2 и ZnO/Y₂O₃ = 95/2 и Bi₂O₃/Y₂O₃ = 3/2. Композиты исследовали методами РФА (Рис. 92), в Таблице 7 приведены их фазовый состав и дисперсность.

Анализ данных РФА (Таблица 8) и ПЭМ (Рис. 93) композитов ZnO-Bi₂O₃-Y₂O₃ хорошо согласуются. Так, на микрофотографии ZnO, декорированного Bi₂O₃ и Y₂O₃, хорошо видно, что порошок состоит из гранул с размером 30-50 нм. По данным рентгеновской дифракции, эти частицы могут быть либо ZnO, либо Bi₂YO₆. Однако поверхность этих частиц декорирована частицами с размером около 10 нм, а декорированными могут быть только частицы ZnO, которые были предварительно прокалены при 500°C.

Декорирующими частицами с размерами менее 10 нм могут быть β-Bi₂O₃ или Y₂O₃. Однако в данном случае также наблюдаются скопления кристаллитов с размерами <10 нм (на Рис. 93 отмечены белыми окружностями) на периферии

микрогранул композита. По-видимому, это – Y_2O_3 , так как нами уже доказано выше, что Bi_2O_3 прочно декорирует поверхность ZnO .

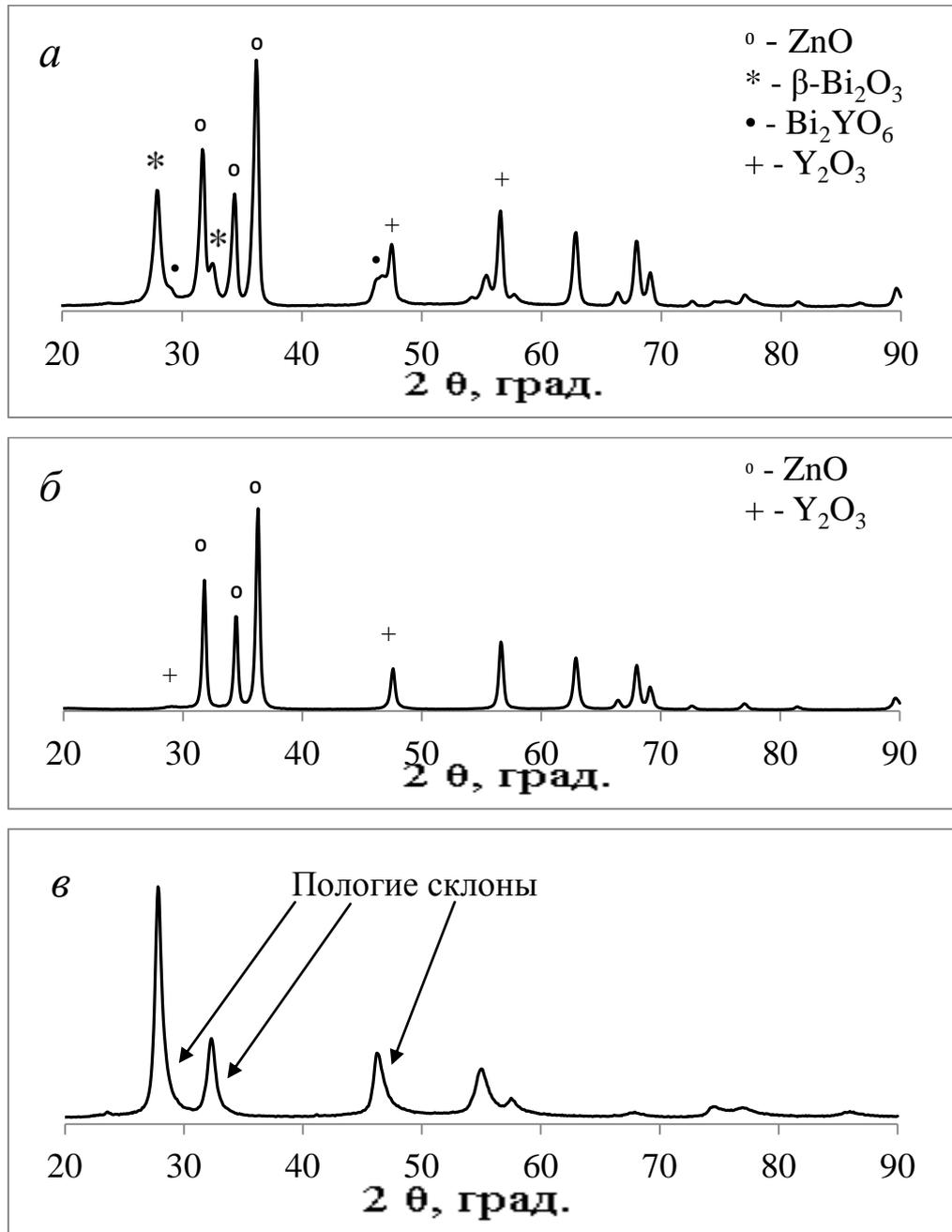


Рис. 92. Дифрактограммы порошков: ZnO , декорированного Bi_2O_3 и Y_2O_3 (*a*), ZnO , декорированного Y_2O_3 (*б*) и бинарной системы Bi_2O_3 - Y_2O_3 (*в*).

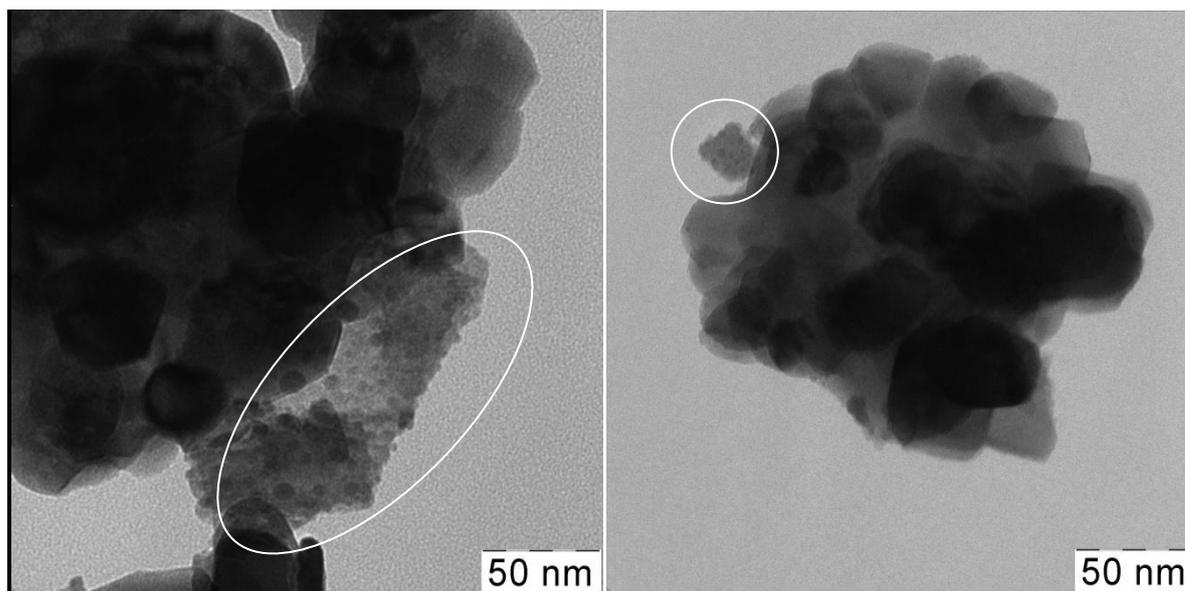


Рис. 93. Микрофотографии (ПЭМ) ZnO, декорированного Bi_2O_3 и Y_2O_3

На ПЭМ микрофотографии порошка ZnO, декорированного Y_2O_3 (Рис. 94), видно, что частицы последнего распределены по поверхности ZnO. По-видимому, при формировании тройного композита на поверхности ZnO имеют место два конкурирующих процесса: формирование декорирующих частиц Bi_2O_3 и Y_2O_3 . В результате, частицы последнего оказываются вытесненными на периферию микрогранул ZnO. Другим возможным маршрутом процесса может быть кристаллизация Y_2O_3 в субстрате с последующим сращиванием его микрогранул с частицами ZnO.

Анализ данных рентгеновской дифракции порошка ZnO, декорированного Y_2O_3 показало, что в отсутствие Bi_2O_3 дисперсность ZnO практически не изменилась, а размер частиц Y_2O_3 уменьшился в два раза по сравнению, с тройной системой.

Исследование дифрактограммы порошка бинарной композиции $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Рис. 92в) показало, что ее можно описать одной фазой - тетрагональным флюоритом состава $(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Y}_2\text{O}_3$. Однако асимметрия линий экспериментального спектра (более пологие правые склоны рефлексов отмечены стрелками на Рис. 92в) указывает на наличие непрерывных твердых растворов с переменным x . Поэтому дифрактограмму двойной системы аппроксимировали

двумя фазами $0,73\text{Bi}_2\text{O}_3-0,27\text{Y}_2\text{O}_3$ и $0,6\text{Bi}_2\text{O}_3-0,4\text{Y}_2\text{O}_3$. Таким образом, было показано, что присутствие поверхности кристаллического ZnO (вюрцит) в субстрате, представляющем собой смешанный Y- и Bi-содержащий золь вносит существенные изменения в направленность процесса формирования фаз декорирующей бинарной системы.

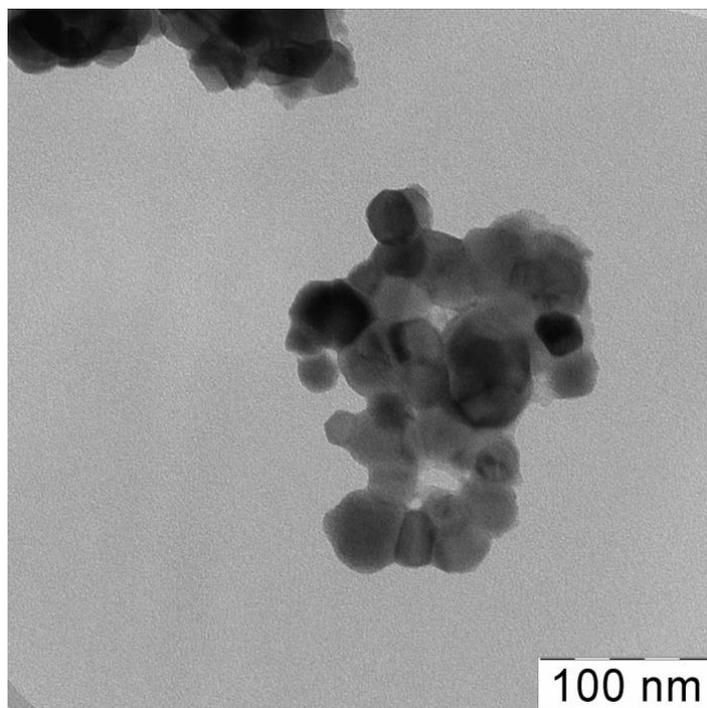


Рис. 94. ПЭМ микрофотография ZnO, декорированного Y_2O_3 .

3.8.6. НАНОЧАСТИЦЫ ZnO, ДЕКОРИРОВАННЫЕ Bi_2O_3 И ZrO_2 .

Оксид цинка был декорирован оксидами Bi и Zr. Получены три порошка, в которых величина мольного отношения компонентов составляла: $\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 = 95/3/2$, $\text{ZnO}/\text{ZrO}_2 = 95/2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 = 3/2$. Композиты исследовали методами рентгеновской дифракции (Рис. 95), в Таблице 7 приведены их фазовый состав и дисперсность.

Данные рентгеновской дифракции для тройной системы (Рис. 95а), хорошо согласуются с ПЭМ микрофотографиями (Рис. 96). Их комплексный анализ

показывает, что частицы ZnO с размерами 80-90 нм декорированы частицами с размером 10-13 нм.

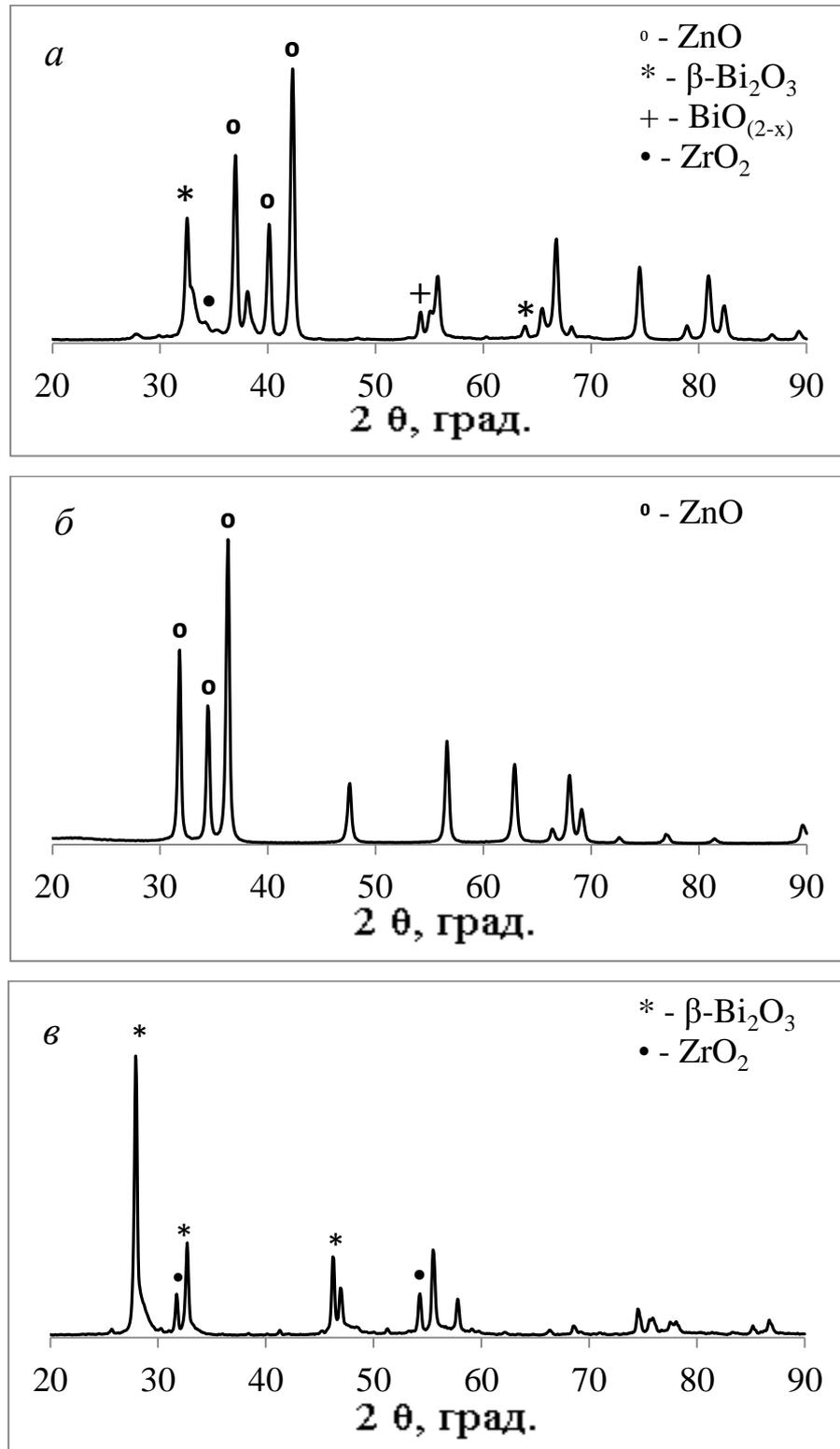


Рис. 95. Дифрактограммы порошков: ZnO, декорированного Bi_2O_3 и ZrO_2 (CoK α) (а), ZnO, декорированного ZrO_2 (б) и бинарного композита Bi_2O_3 - ZrO_2 (в).

На дифрактограмме порошка ZnO декорированного ZrO₂ (95б) не удалось обнаружить рефлексы, которые соответствовали бы Zr-содержащей фазе. По-видимому, цирконий растворился в решетке ZnO.

Анализ дифрактограммы порошка двойной композиции Zr и Bi показал, что часть Bi₂O₃ растворилась в ZrO₂ с образованием твердого раствора переменного состава (Bi,Zr)O_(2-x) (Рис. 95в и Таблица 7).

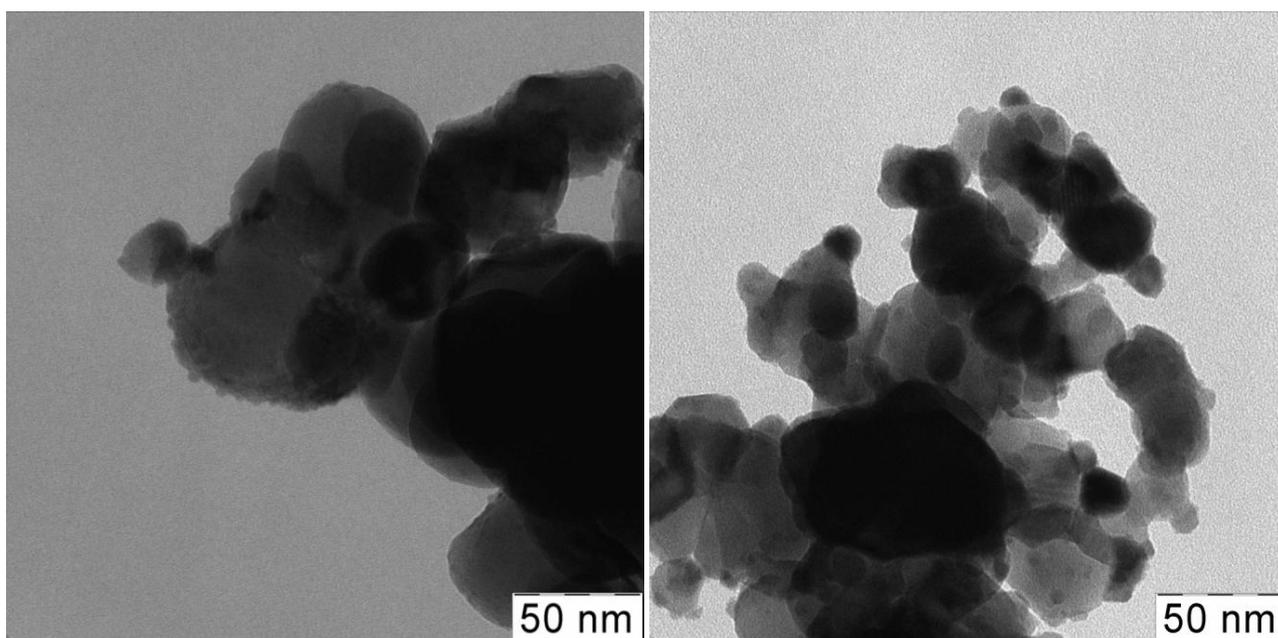


Рис. 96. ПЭМ микрофотографии ZnO, декорированного Bi₂O₃ и ZrO₂

3.8.7. НАНОЧАСТИЦЫ ZnO, ДЕКОРИРОВАННЫЕ Bi₂O₃ И CuO

Оксид цинка был декорирован оксидами Bi и Cu. Получены три порошка, в которых мольное отношение компонентов составляло ZnO/Bi₂O₃/CuO = 95/3/2 и ZnO/CuO = 95/2 и Bi₂O₃/CuO = 3/2. Композиты исследовали методом рентгеновской дифракции (Рис. 97). Анализ морфологических данных для тройной системы ZnO-Bi₂O₃/ZnO (Таблица 7) показывает наличие в системе крупных Bi-содержащих кристаллических форм: β-Bi₂O₃ и Bi₂CuO₄ с размерами частиц до 110 и 170 нм, соответственно. При этом наблюдается существенное, почти в 2 раза укрупнение кристаллитов ZnO, средний размер, по данным

рентгеновской дифракции, увеличился с 30 до 60 нм. В системе наблюдается присутствие самого крупного во всей серии кристаллического β - Bi_2O_3 , размеры кристаллитов которого соизмеримы с размерами чистого β - Bi_2O_3 , описанного выше.

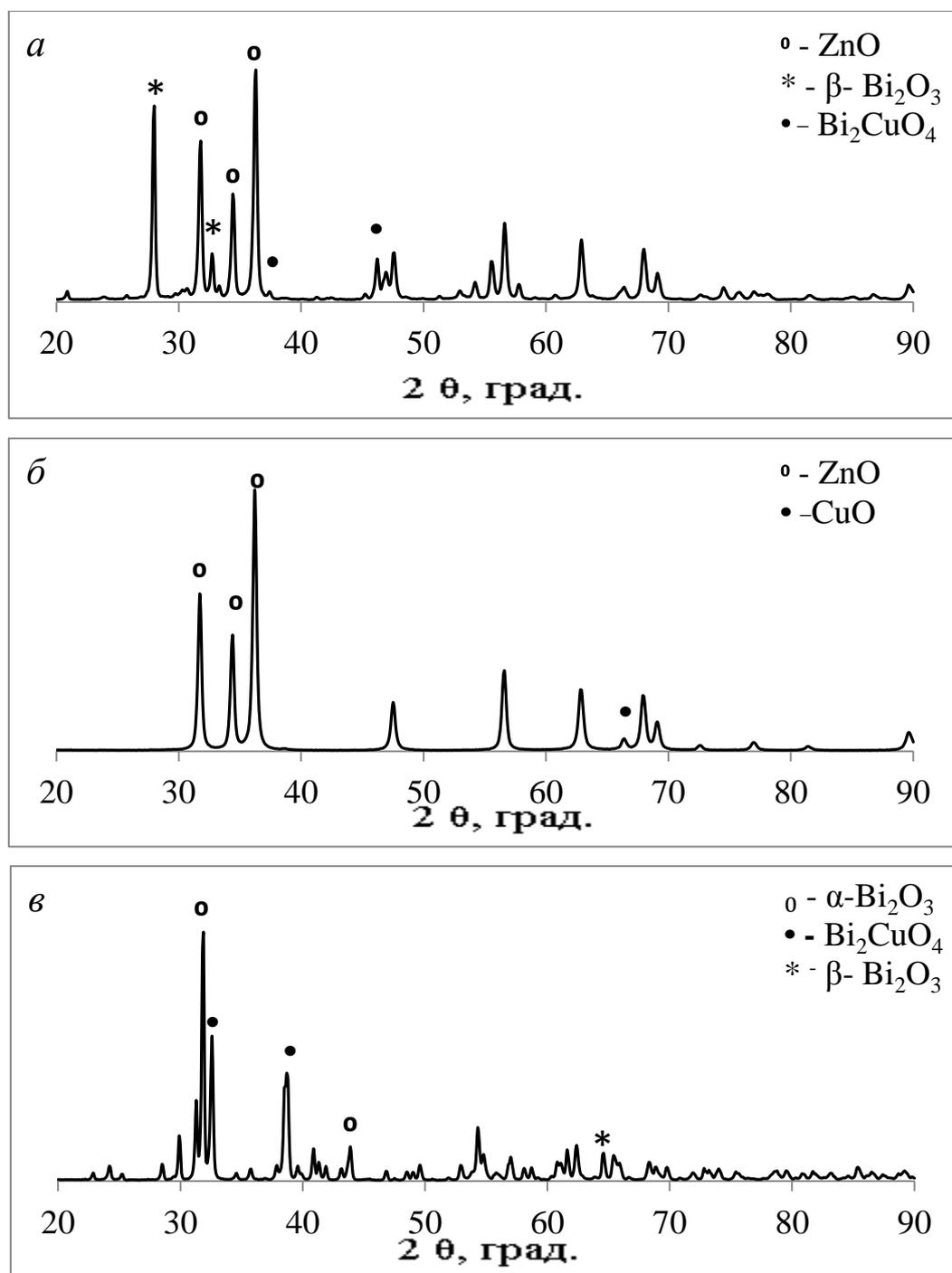


Рис. 97. Дифрактограммы порошков: ZnO, декорированного Bi_2O_3 и CuO (а), ZnO, декорированного CuO (б) и бинарного композита Bi_2O_3 -CuO (в).

Сравнение фазового состава систем ZnO-Vi₂O₃-CuO, Vi₂O₃-CuO показало, что ZnO в реакционной смеси оказывает влияние на фазообразование Vi₂O₃. Так, в случае тройной системы избыток Vi₂O₃, не вошедший в состав купрата, образовал β-фазу, тогда как в случае двойной системы CuO-Vi₂O₃ большинство оксида висмута сформировало α-модификацию, и только 2,0 мас.% - β-Vi₂O₃. И это означает, что возможность контроля процесса фазообразования можно отнести к положительным особенностям процесса декорирования.

По данным ПЭМ, порошок тройной системы состоял из микрогранул с размерами до 2 микрон, которые были образованы кристаллитами с размерами до 70-80 нм, что отчетливо видно на темнопольном снимке (Рис. 98а). На Рис. 98б показана периферия микрогранулы, где крупные кристаллиты (100-170 нм), по-видимому, Vi-содержащие, собирают вокруг себя практически однородные по размеру кристаллиты ZnO с размерами 30-60 нм.

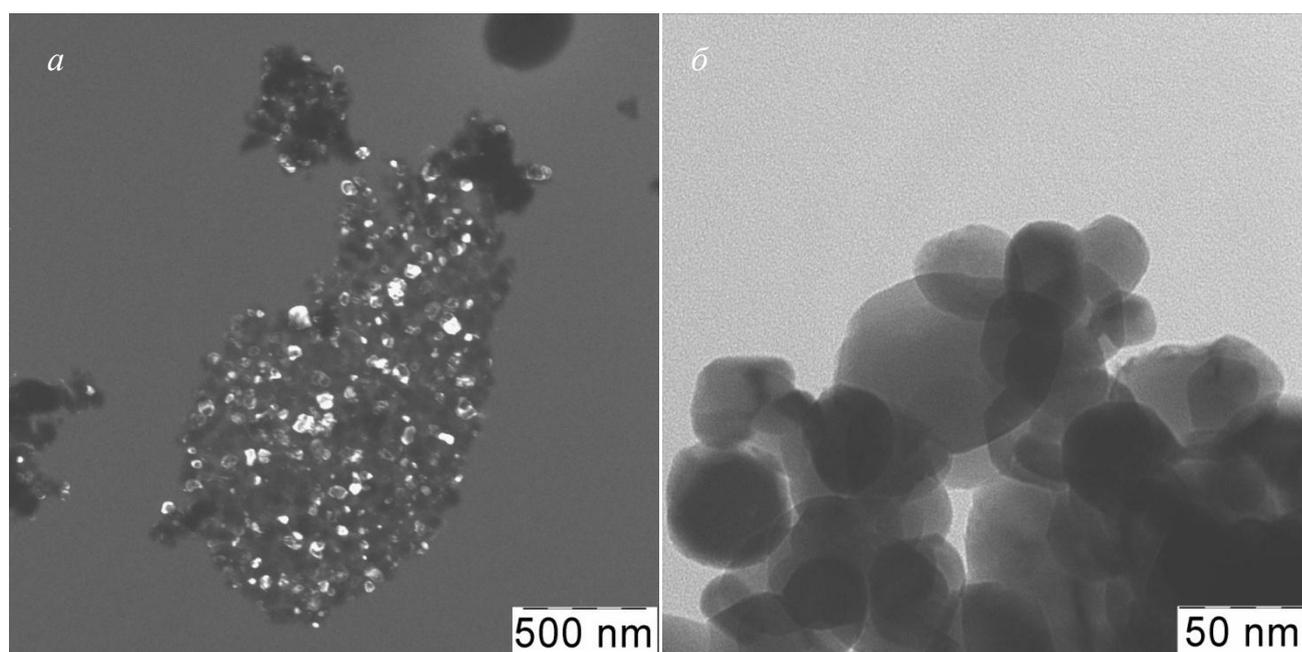


Рис. 98. ПЭМ Фотографии ZnO, декорированного Vi₂O₃ и CuO: *а* – темнопольный режим съемки, *б* – стандартный режим съемки.

На микрофотографии (ПЭМ) порошка бинарной композиции ZnO-CuO (Рис. 99) видно, что он состоит из частиц с размером 40-50 нм, и это находится в соответствии с данными рентгеновской дифракции (Таблица 7). В данном случае

наблюдаемая дисперсность CuO в 3 раза ниже, чем в случае чистого CuO (Таблица 5), при этом дисперсность ZnO понижается не более чем на 10%.

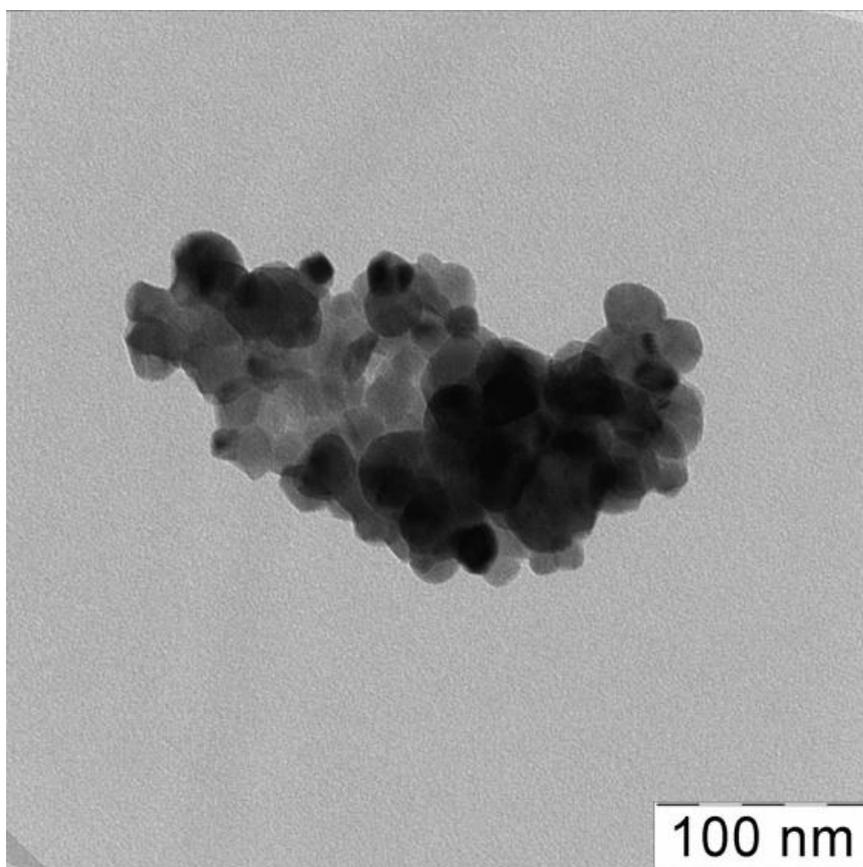


Рис. 99. Микрофотография (ПЭМ) ZnO, декорированного CuO

Интересно отметить, что и в двойной, и в тройной системах присутствовал купрат висмута Bi_2CuO_4 , и его содержание составляло 21,7 и 4,3 мас.%, соответственно. Известно, что сложность получения этого высокотемпературного сверхпроводника связана с особенностями диаграммы состояния системы Bi_2O_3 -CuO [161]. Сообщалось о керамическом способе получения Bi_2CuO_4 (800°C, 30 ч) [162] и гидротермальном [163]. В представленной работе удалось получить Bi_2CuO_4 в составе ультрадисперсных систем, где в силу поставленной задачи мольное отношение компонентов не соответствовало стехиометрии. Однако тот факт, что Bi_2CuO_4 был получен в «мягких» условиях позволяет оценить предложенный метод как перспективный для создания на его основе в дальнейшем экономичной технологии.

3.8.8. НАНОЧАСТИЦЫ ZnO, ДЕКОРИРОВАННЫЕ Bi₂O₃ И Cr₂O₃

Оксид цинка был декорирован оксидами висмута и хрома. Получены три порошка, в которых мольное отношение компонентов составляло $ZnO/Bi_2O_3/Cr_2O_3 = 95/3/2$ и $ZnO/Cr_2O_3 = 95/2$ и $Bi_2O_3/Cr_2O_3 = 3/2$. Композиты исследовали методом рентгеновской дифракции (Рис. 100), в Таблице 7 приведены фазовый состав и дисперсность.

Результаты фазового анализа показывают, что в случае тройного и двойного ($Bi_2O_3-Cr_2O_3$) композитов были получены разные наборы хроматов висмута при одинаковом мольном отношении $Bi/Cr = 3/2$. Так, если в порошке $Bi_2O_3-Cr_2O_3$ весовое отношение $Bi_{13}Cr_5O_{34}/Bi_6Cr_2O_{15}$ соответствовало 3,2, то в тройном композите установлено присутствие фаз $Bi_{14}CrO_{24}$ и $Bi_6Cr_2O_{15}$ с весовым отношением 0,6. При этом средний размер кристаллитов ZnO в бинарной системе увеличивался после повторного прокаливания при повышенной температуре (550°C) незначительно, тогда как в тройном композите наблюдалось укрупнение частиц ZnO практически в полтора раза (Таблица 7). Расчет распределения висмута между фазами в тройном композите показал, что небольшая его часть (~3 мас.%) могла раствориться в кристаллической решетке ZnO.

Исследование методом ПЭМ показало наличие в двойной системе кроме кристаллитов ZnO кристаллитов $ZnCr_2O_4$ (по данным рентгеновской дифракции, Рис. 100б, вставка) с размером около 5 нм, некоторые из которых имели форму стержней (Рис. 101). На микрофотографиях (ПЭМ) тройной системы видно, что размеры кристаллитов, образующих микрогранулы, соответствуют расчетным данным рентгеновской дифракции (Рис. 102).

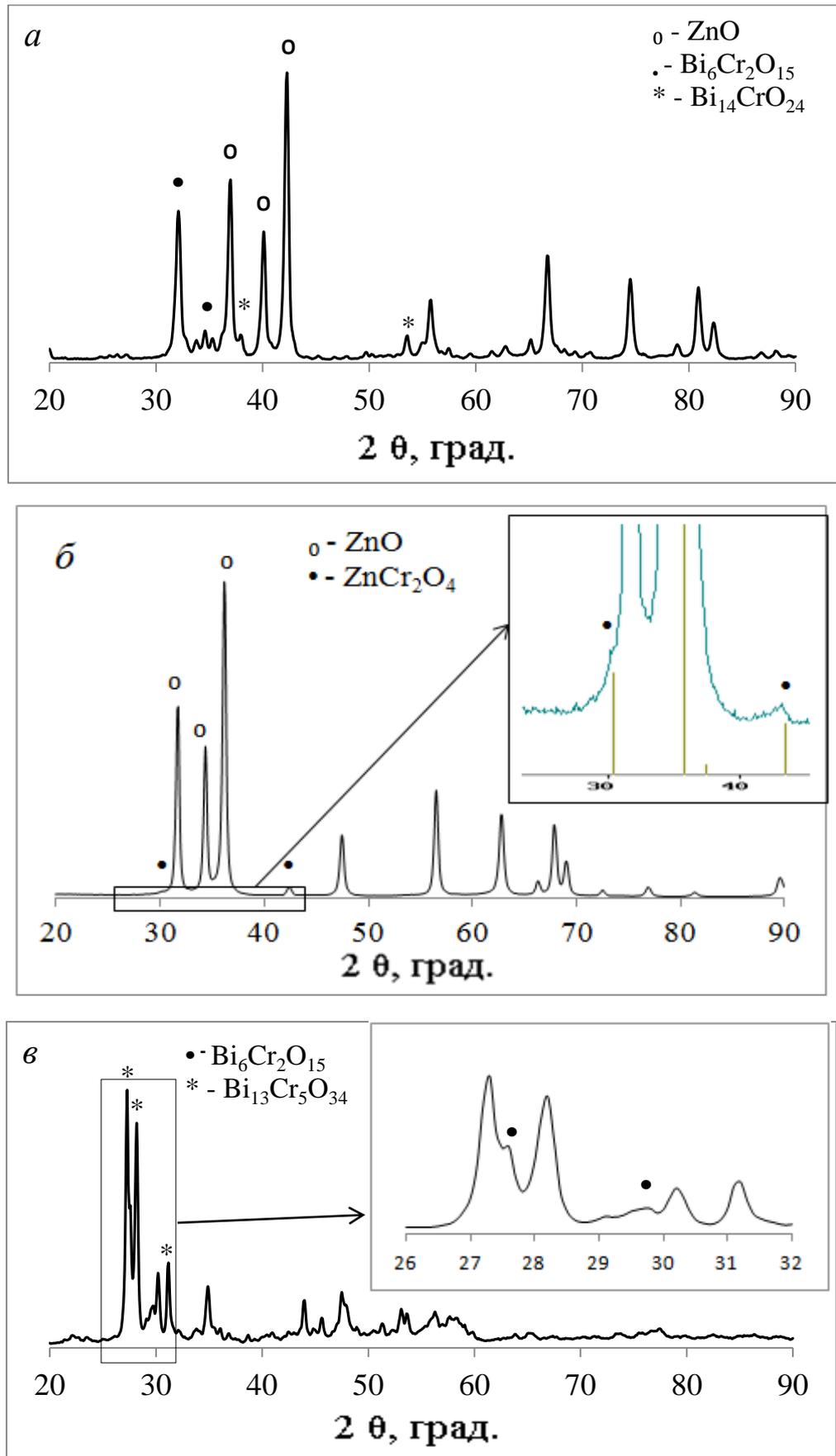


Рис. 100. Дифрактограммы порошков: ZnO-Bi₂O₃-Cr₂O₃ (CoK_α) (а), ZnO-Cr₂O₃ (б) и Bi₂O₃ и Cr₂O₃ (в)

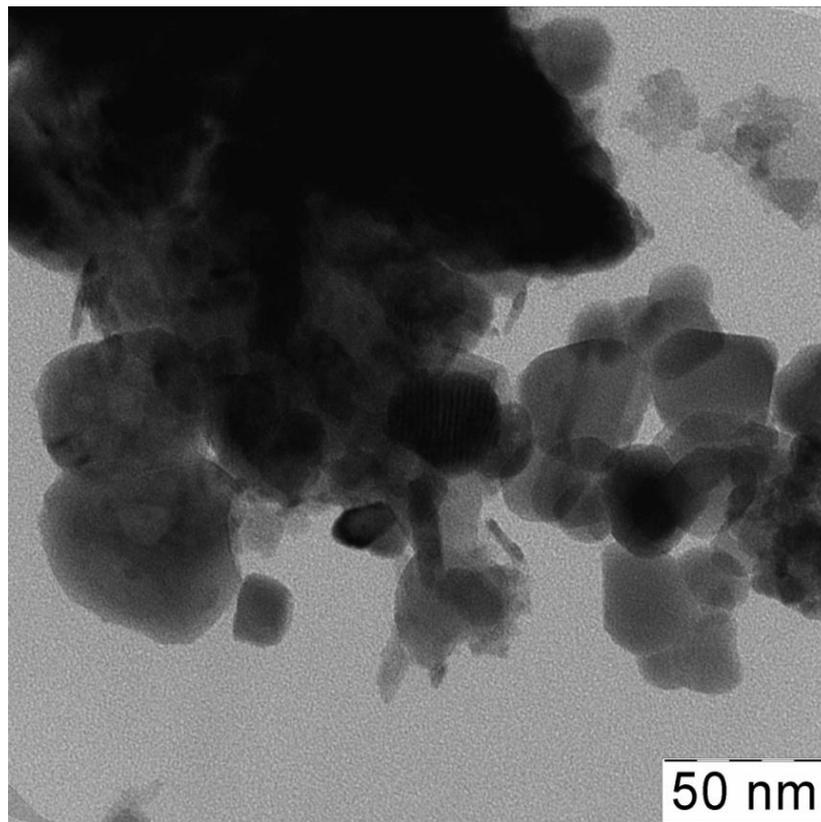


Рис. 101. ПЭМ Микрофотография двойного композита ZnO-Cr₂O₃

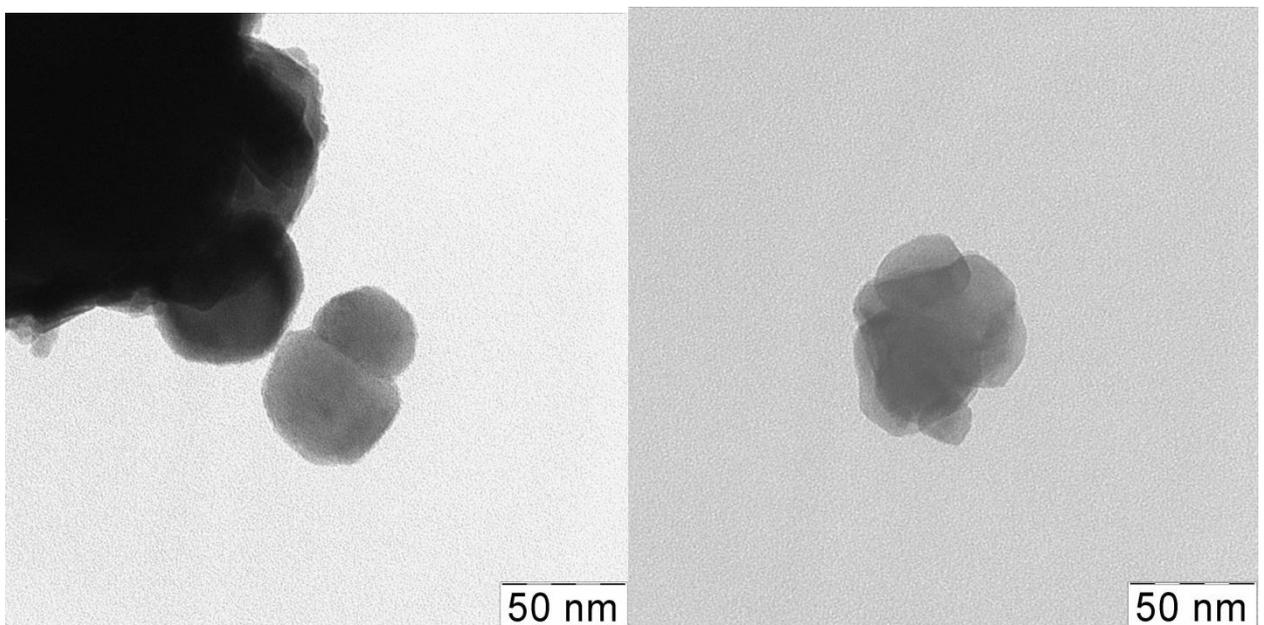


Рис. 102. Микрофотографии ZnO, декорированного Bi₂O₃ и Cr₂O₃

3.9. ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ¹

Для установления влияния, которое оказывает химическое декорирование на физико-химические свойства ультрадисперсных порошков было проведено их сравнительное исследование методами УФ- и КРС-спектроскопии. В Приложении 5 представлены УФ-спектры поглощения ZnO (чистого и наноструктурированного), а также двух- и трех-компонентных порошков оксидов. На основании данных УФ-спектроскопического исследования был проведен оценочный расчет ширины запрещенной зоны по методу Таука [164] для всех полученных композитов. Решая уравнение Таука (Экспериментальная часть) в графическом виде, мы использовали линейную экстраполяцию к нулевому поглощению, в результате которой на оси абсцисс получали величину ширины запрещенной зоны (Приложение 6).

Полученные результаты представлены в Таблице 8. Прежде всего, следует отметить размерный эффект, который наблюдали при переходе от объемного ZnO к наноструктурированному. Было установлено, что ширина запрещенной зоны при этом уменьшается с 3,36 до 3,06 эВ. Было установлено локальное измерение ширины запрещенной зоны поверхностных слоев с 3,36 до 3,06 эВ, по-видимому, обусловленное повышением дефектности кристаллической решетки. Ранее подобный эффект был показан коллегами на примере TiO₂ [165 и 166].

Комплексный анализ спектров УФ-поглощения (Приложение 5) и данных Таблицы 8 показывает, что декорирование наночастиц ZnO 1-2 оксидами металлов из ряда Bi, Ce, Cr, Cu, Ni, Y и Zr оказывает существенное влияние на ширину запрещенной зоны. Как известно, при УФ-облучении поверхности наночастиц ZnO происходит поглощение фотонов кристаллической решеткой, в результате чего образуются электронно-дырочные пары. Вероятность их

¹Vokhmintcev K.V., Trusova E.A., Kirichenko A.N // XII International Conference of Nanostructured Materials, Lomonosov Moscow State University, 13-18 July, 2014. p. 663.

рекомбинации будет зависеть от электронной структуры композитной частицы, определяющей ширину запрещенной зоны [167].

Мы наблюдали влияние декорирующих добавок в количестве 2-5 мол.%, которое сказывалось на изменении ширины запрещенной зоны как в сторону ее уменьшения, так и увеличения по сравнению с исходным наноструктурированным ZnO. Как показывает анализ Таблицы 8, в условиях эксперимента было зафиксировано изменение ширины запрещенной зоны двух- и трехкомпонентных систем в пределах от 2,81 до 3,15 эВ.

На примере композита ZnO-Bi₂O₃-CuO показано, что путем комбинации наночастиц компонентов ширину запрещенной зоны можно не только уменьшать, но и увеличивать по сравнению с шириной запрещенной зоны наноразмерного чистого ZnO. Из Таблицы 8 видно, что добавка CuO практически не сказывается на ширине запрещенной зоны ZnO, добавка Bi₂O₃ вызывает уменьшение ее ширины. Однако при сочетании этих оксидов в декорированной системе ширина запрещенной зоны ZnO оказалась больше, чем для чистого, и составляла 3,15 эВ.

Особого внимания заслуживает композит ZnO-Bi₂O₃-Cr₂O₃, в котором наблюдали структурирование запрещенной зоны (Приложение 5.3). Оно проявилось в появлении дефектного уровня (2,33 эВ) внутри запрещенной зоны, ширина которой составляла 3,02 эВ. Остановимся подробнее на этой системе. Сравнение УФ-спектров поглощения показывает, что в тройной системе происходит формирование новых структур. При этом, по данным рентгеновской дифракции, Bi и Cr образуют две фазы хроматов Bi₆Cr₂O₁₅ и Bi₁₄CrO₂₄ (12/7, мол.) (Таблица 7), обладающих, как известно, высокой кислород-ионной проводимостью [168 и 169], обеспеченной наличием в системах связей Bi-O-Cr. Анализ кривых, построенных в соответствии с расчетом по методу Таука, показывает наличие двух линейных участков, соответствующих двум уровням энергии поглощения фотона: 2,33 и 3,02 эВ (Приложение 6.4).

Таблица 8. Ширина запрещенной зоны частиц ZnO (E_g), декорированных оксидами Bi, Ce, Cr, Cu, Ni, Y или Zr (мольные отношения $ZnO/Bi_2O_3/Me_xO_y = 95/3/2$, где Me = Ce, Cr, Cu, Ni, Y, Zr).

Состав	E_g , эВ	Состав	E_g , эВ
ZnO (литературные данные), >1000 нм*	3,36	ZnO (нано), 32 нм*	3,06
ZnO-Y ₂ O ₃	2,81	ZnO-Bi ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	2,33 и 3,02
ZnO-Bi ₂ O ₃	2,81	ZnO-Bi ₂ O ₃ -NiO	2,87
ZnO-Cr ₂ O ₃	3,00	ZnO-Bi ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	2,97
ZnO-NiO	3,06	ZnO-Bi ₂ O ₃ -ZrO ₂	3,03
ZnO-CuO	3,04	ZnO-Bi ₂ O ₃ -CeO ₂	3,10
ZnO-ZrO ₂	3,12	ZnO-Bi ₂ O ₃ -CuO	3,15
ZnO- CeO ₂	3,08		

*Средний размер кристаллитов

Для объяснения наблюдаемого эффекта полученные композиты были изучены методом КРС-спектроскопии (Приложение 7). Видно, что спектр декорированной системы $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, имеет ту же полосу, что и спектр Bi-Cr -оксидной системы (Рис. 103а). Детальное рассмотрение области $810\text{-}850\text{ см}^{-1}$ показывает (Рис. 103б), что в случае тройной системы пик расщепляется, и это свидетельствует об изменении симметрии связи Cr-O-Bi и формировании дополнительных колебательных уровней. Установленный факт можно рассматривать как доказательство формирования 2D-интерфейса между поверхностью наночастиц ZnO и декорирующими добавками оксидов Bi_2O_3 и Cr_2O_3 .

Также установлено, что не только тройные композиции, т.е. с участием висмута, являлись декорированными системами. В КРС-спектре композита $\text{ZnO-Y}_2\text{O}_3$ наблюдалось присутствие полосы в области $1300\text{-}1350\text{ см}^{-1}$. Как следует из Таблицы 8, ZnO в данном композите обладал наименьшей шириной запрещенной зоны ($2,81\text{ эВ}$) среди двойных композитов состава $\text{ZnO-Me}_x\text{O}_y$ ($\text{Me} = \text{Bi, Ce, Cr, Cu, Ni, Y, Zr}$). По-видимому, единственная полоса в КРС-спектре (Рис. 104) соответствует связи Zn-O-Y , присутствие которой и обеспечивает малую ширину запрещенной зоны в результате допирования поверхностных монослоев решетки ZnO .

Однако 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 было обнаружено. Обратимся к ПЭМ микрофотографии композита $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, где хорошо видны частицы с размером $10\text{-}14\text{ нм}$, образовавшие скопление на периферии микрогранулы (на Рис. 93 выделены белой окружностью). В соответствии с результатами расчетов по методу Ритвельда таким размером могут обладать как частицы $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, так и частицы Y_2O_3 (Таблица 7).

Выше был доказан факт химического декорирования поверхности ZnO оксидом висмута, причем частицы последнего, как правило, равномерно распределяются по поверхности ZnO . Таким образом, можно предположить, что в скоплении частиц на периферии микрогранул сосредоточен Y_2O_3 ,

непродекорировавший поверхность ZnO. Одновременно следует отметить, что, в соответствии с данными рентгеновской дифракции, часть висмута расходуется на формирование фазы Bi_2YO_6 (Рис. 92a). Поэтому снижается степень декорирования его оксидом поверхности ZnO и, следовательно, роль Bi_2O_3 в формировании также становится менее существенной.

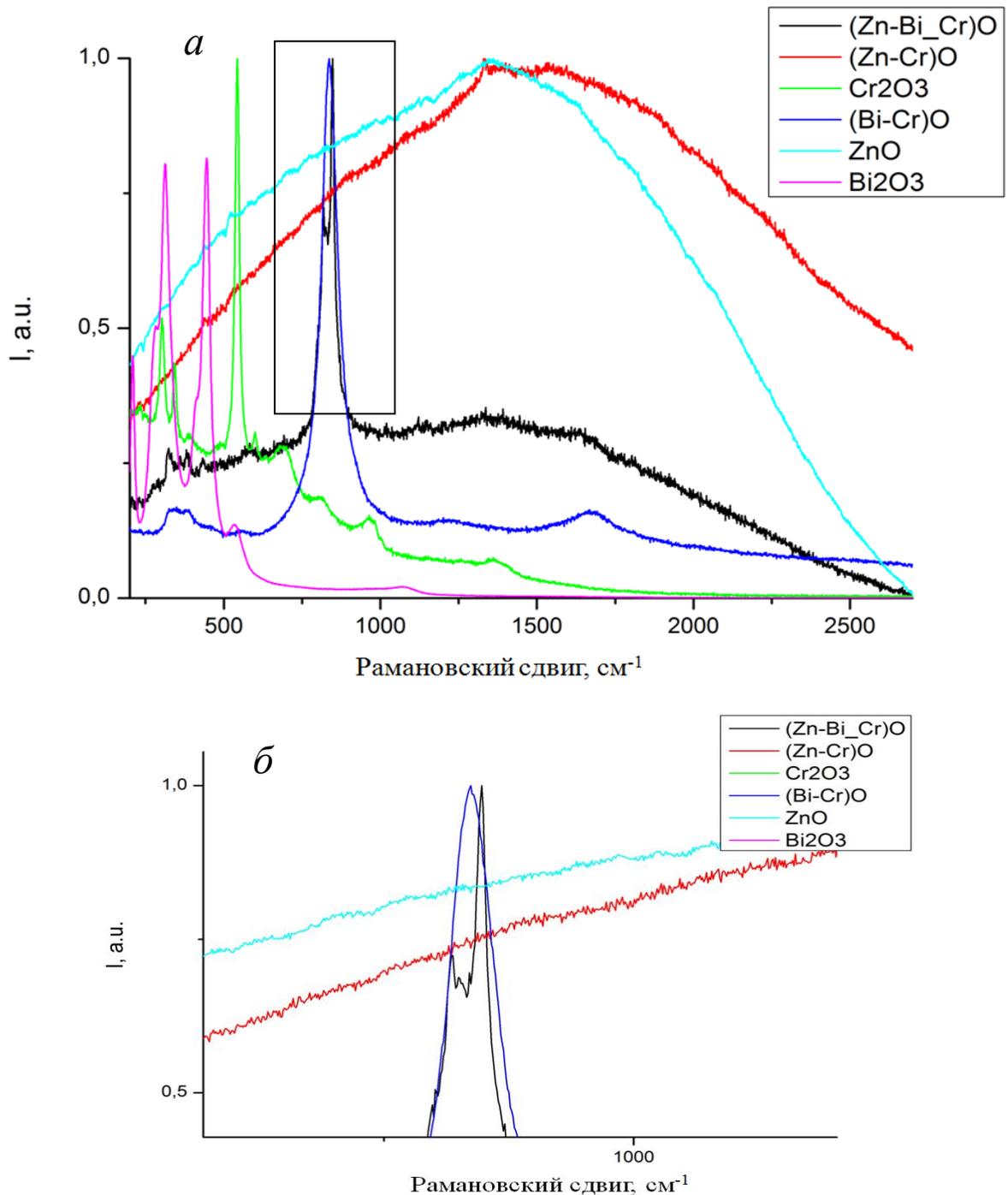


Рис. 103. КРС-спектры композитов на основе ZnO, Bi_2O_3 , Cr_2O_3 (*a*) и выделенная область 810-850 cm^{-1} (*б*)

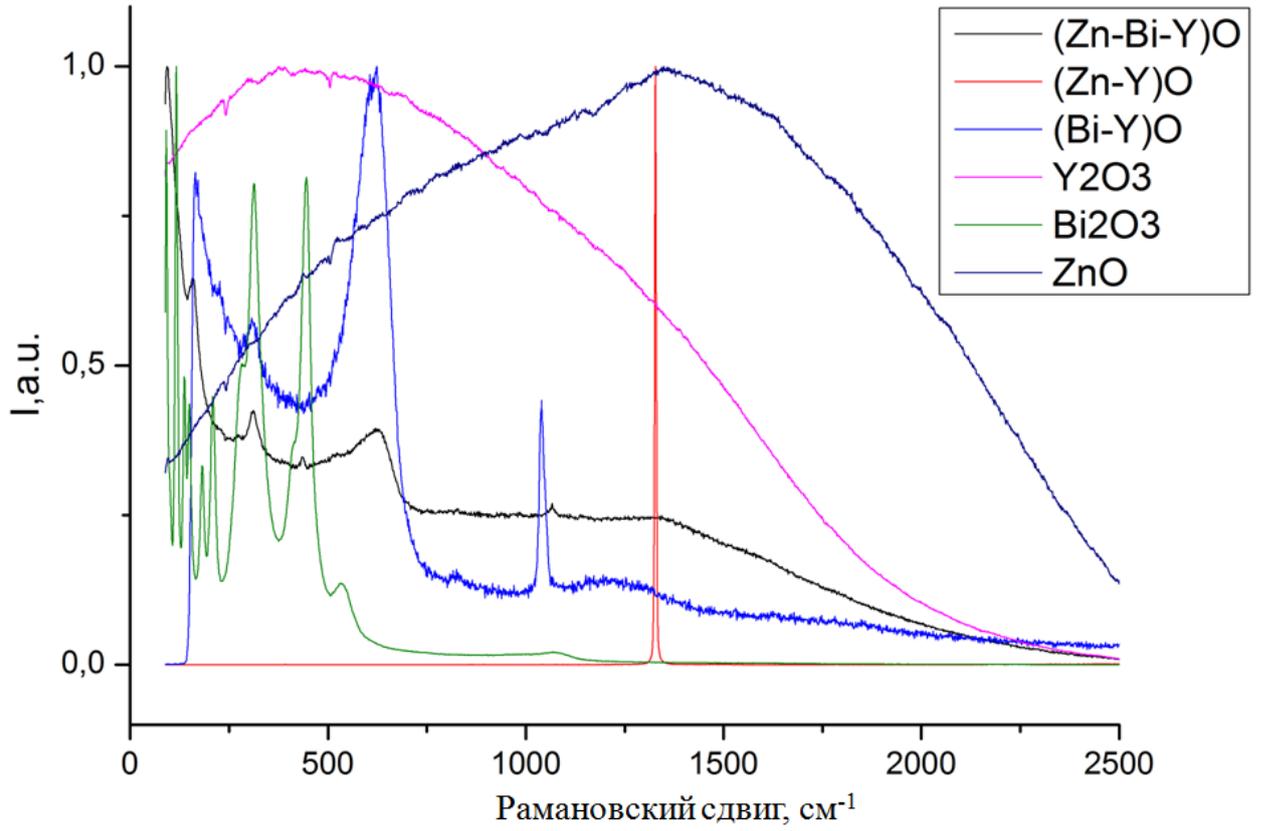


Рис. 104. КРС-спектры ZnO, Bi₂O₃ и Y₂O₃, а также композитов на их основе.

ВЫВОДЫ

1. Впервые использовано сочетание низкомолекулярных N-содержащих органических соединений (ГМТА и МЭА) и АсАс для получения нанопорошков оксидов Вi (субмикронных), Се, Сг, Сu, Y, Zn, Zr и твердых растворов $Y_xZr_{1-x}O_2$, $Se_xZr_{1-x}O_2$ 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: Вi, Сг, Y, Се, Zr, Сu, Ni.
4. Установлено, что введение 2-5 мол.% декорирующих добавок оксидов Вi, Сг, Y, Се, Zr, Сu, 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 (Me = Y, Вi, Сг, 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. – М.: Высшая школа, 1975. – 302 с.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.
3. Hadis M., Ümit Ö. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. – Weinheim: WILEY-VCH, 2009. – 488 p.
4. Zhong Lin Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *Journal of Physics: Condensed Matter*. Vol. 16 (2004), R829-R858.
5. Zhiyong F., Jia G. Lu, Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 5 (2005) (10), pp. 1561-1573.
6. Sunandan B., Joydeep D., Hydrothermal growth of ZnO nanostructures, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10 (2009) 013001 (18pp).
7. Fonoberov V., Balandin A., ZnO Quantum Dots: Physical Properties and Optoelectronic Applications, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 1(2006), 19–38.
8. Cavenaghi J. Molisani A., Yoshimura H., Caldas De Sousa V., Influence of compactation manufacturing process on physical and electrical characteristics of high-voltage varistor, *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 01/2007, 18(9):957-962.
9. Qamar M., Muneer M., A comparative photocatalytic activity of titanium dioxide and zinc oxide by investigating the degradation of vanillin, *Desalination*, 249 (2009) 535–540.
10. Salvin S.B., Influence of zinc oxide on paint molds, *Industrial and Engineering Chemistry*, 36 (1944), 336–40.
11. Chang C.C, Chang J.H., A study on fabrication of zinc oxide thin film acoustic sensors, *Journal of the material science and technology*, vol. 4, 1(1996), 49-53.
12. Lanje A.S., Sharma S.J, Ningthoujam R.S., Ahn J.-S., Pode R.B., Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method, *Advanced Powder Technology*, 24 (2013), 331–335.

13. Bhattacharjee C.R., Purkayastha D.D., Bhattacharjee S., Nath A., Homogeneous Chemical Precipitation Route to ZnO Nanosphericals, *Assam University Journal of Science & Technology : Physical Sciences and Technology*, 7(2011), 122-127.
14. Kumar S.S., Venkateswarlu P., Rao V.R., Rao G.N., Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles, *International Nano Letters*, 2013, 3:30.
15. WANG Y., LI J., HONG R., Large scale synthesis of ZnO nanoparticles via homogeneous precipitation, *J. Cent. South Univ.* 19(2012), 863–868.
16. Moghri Moazzen M.A., Borghei S.M., Taleshi F., Synthesis and Characterization of Nano-Sized Hexagonal Spherical Nanoparticles of Zinc Oxide, *JNS* 2 (2012) 295-300.
17. Jayakumar O.D., Salunke H.G., Kadam R.M, Mohapatra M, Yaswant G., Kulshreshtha S.K., Magnetism in Mn-doped ZnO nanoparticles prepared by a co-precipitation method, *Nanotechnology*, 17 (2006), 1278–1285.
18. Meulenkamp E.A., Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 102(1998), 5566-5572.
19. Milenova K., Stambolova I., Blaskov V., Eliyas A., Vassilev S., Shipochka M., The effect of introducing copper dopant on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles, *Journal of chemical technology and metallurgy*, 48, 3 (2013), 259-264.
20. Yuan F., Ryu H., Microstructure of Varistors Prepared with Zinc Oxide Nanoparticles Coated with Bi₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.*, 4, 87(2004), 736–738.
21. Cheng-Hsien H., Spherical zinc oxide nano particles from zinc acetate in the precipitation method, *Journal of the Chinese Chemical Society*, (54)2007, 31-34,
22. Bagheri S., Chandrappa K.G. Sharifah Bee Abd Hamid, Facile synthesis of nano-sized ZnO by direct precipitation method, *Der Pharma Chemica*, 5(3) 2013, 265-270.
23. Aimable A., Buscaglia M.T., Buscaglia V. Bowen P., Polymer-assisted precipitation of ZnO nanoparticles with narrow particle size distribution, *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (2010), 591–598.

24. Udayakumar S., Renuga V., Kavitha K., Synthesis and characterization of Ni -doped ZnO by chemical precipitation method, *International Journal of Recent Scientific Research*, 3, 2(2012), 118-122.
25. Aimable A., Strachowski T., Wolska E., Lojkowski W., Bowen P., Comparison of two innovative precipitation systems for ZnO Al-doped ZnO nanoparticle synthesis, *Processing and Application of Ceramics*, 4 [3] (2010), 107–114.
26. Hu Z., Oskam G., Searson P.C., Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 263 (2003), 454–460.
27. Pompermayer N.B., Porto M.B., Souza E.F., Environmental Analysis of the Zinc Oxide Nanophotocatalyst Synthesis, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 78(2013).
28. Yazid H., Adnan R., Hamid S.A, Farrukh M.A., Synthesis and characterization of gold nanoparticles supported on zinc oxide via the deposition-precipitation method, *Turk J Chem*, 34 (2010), 639 – 650.
29. Esparza I., Paredes M, Martinez R., Gaona-Couto. A., Sancez-Loredo G., Flores-Velez L., Dominguez O., Solid state reactions in Cr₂O₃-ZnO nanoparticles synthesized by triethanolamine chemical precipitation, *Materials Sciences and Applications*, 2(2011), 1584-1592.
30. Viswanatha R., Venkatesh T.G., Vidyasagar C.C., Arthoba Nayaka Y., Preparation and Characterization of ZnO and Mg-ZnO nanoparticle, *Archives of Applied Science Research*, 4(2012), 480-486.
31. Jayakumar O.D., Salunke H.G, Kadam R.M., Mohapatra M., Yaswant G., Kulshreshtha S.K., Magnetism in Mn-doped ZnO nanoparticles prepared by a co-precipitation method, *Nanotechnology*, 17 (2006) 1278–1285.
32. Udayakumar S., Renuga V. Kavitha K., Synthesis and characterization of Ni -doped ZnO by chemical precipitation method, *International Journal of Recent Scientific Research*, 3(2012), 118-122.
33. Yuan F., Ryu H., Microstructure of Varistors Prepared with Zinc Oxide Nanoparticles Coated with Bi₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.*, 4, 87(2004), 736–738.

34. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии, под ред. К. Миттела, пер. с англ., М., 1980. Г.П. Ямпольская.
35. Sarkara D., Tikkub S., Thaparb V., Srinivasac R.S., Khilarb K.C., Formation of zinc oxide nanoparticles of different shapes in water-in-oil microemulsion, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 381, (2011) 123–129.
36. Altıntas O., Durucan Y.C., Synthesis of zinc oxide nanoparticles elaborated by microemulsion method, *Journal of Alloys and Compounds*, 506 (2010) 944–949.
37. Inoguchi M., Suzuki K., Kageyama K, Takagi H., Sakabe Y., Monodispersed and well-crystallized zinc oxide nanoparticles fabricated by microemulsion method, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 [12] (2008), 3850–3855.
38. Mazhdi M., Hossein Khani P., Moghadam M.C., Effect of Mn low concentration on the optical properties of ZnO nanocrystals, *Int.J.Nano Dim.* 2 [2] (2011), 117-123.
39. Khatoon S., Ganguly A., Ahmad T., Fabrication of nano-sized solid solution of $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15$) in reverse microemulsions: Structural characterization and properties, *Bull. Mater. Sci.*, 35 [3] (2012), 377–382.
40. Liu Y., Hua L., Li S., Xi G., Preparation and characterization of mesoporous ZnO by polystyrene microemulsion, *Desalination and Water Treatment*, 26 (2011) 297–300.
41. Mishral S.K, Srivastaval S.K., Prakashl S.G., Yadav R.S., Panday A.C., Photoluminescence and photoconductive characteristics of hydrothermally synthesized ZnO nanoparticles, *Opto–electronics review*, 18 (4), 467–473.
42. Hu Y., Chen H.-J., Preparation and characterization of nanocrystalline ZnO particles from a hydrothermal process, *J. Nanopart. Res.*, 10 (2008), 401–407.
43. Chitanu E., Ionita Gh., Hydrothermal growth of ZnO nanowires, *The Scientific Bulletin of Valahia University – Materials and Mechanics*, 7 (10) 2012.
44. Aneesh P.M., Jayaraj M.K., Red luminescence from hydrothermally synthesized Eu-doped ZnO nanoparticles under visible excitation, *Bull. Mater. Sci.*, 33 [3] (2010), 227–231.

45. Shahmoradi B, Soga K., Ananda S., Somashekarc R., Byrappac K., Modification of neodymium-doped ZnO hybrid nanoparticles under mild hydrothermal conditions, *Nanoscale*, 2 (2010), 1160-1164.
46. Thilagavathi T., Geetha D., Low-temperature hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanoparticles, *Indian J. Phys*, 87 [8] (2013), 747–750.
47. Baruwati B., Kishore Kumar D., Manorama S.V., Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: A competitive sensor for LPG and EtOH, *Sensors and Actuators B* 119 (2006) 676–682.
48. Geetha D., Thilagavathi T., Hydrothermal synthesis of nano ZnO structures from CTAB, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 5 [1] (2010), 297–301.
49. Baruah S., Dutta J., Hydrothermal growth of ZnO nanostructures, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10 (2009) 013001 (18 pp).
50. Janga J.-M., Kimb S.-D., Choia H.-M., Kima J.-Y., Junga W.-G., Morphology change of self-assembled ZnO 3D nanostructures with different pH in the simple hydrothermal process, *Materials Chemistry and Physics*, 113 (2009) 389–394.
51. Bae S.Y., Na C.W., Kang J.H., Park J., Comparative structure and optical properties of Ga-, In-, and Sn-doped ZnO nanowires synthesized via thermal evaporation., *J. Phys Chem B*. 109 [7] (2005), 2526-31.
52. Cimitan S., Albonetti S., Forni L., Peri F., Lazzari D., Solvothermal synthesis and properties control of doped ZnO nanoparticles, *J. Colloid. Interface Sci.* 329 (2009), 73–80.
53. Majumder S.B., Jain M., Dobal P.S., Katiyar R.S., Investigations on solution derived aluminium doped zinc oxide thin films., *Mat. Sci. Eng. B*, 103 (2003), 16-25.
54. Xu C., Kim M., Chun J., Kim D., *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005), 133107.
55. Zuo J., Xu C., Zhang L., Xu B., Wu R., *J. Raman Spectrosc.*, 32 (2001) 979.
56. Agne T., Guan Z., Li X. M., Wolf H., Wichert T., Natter H., Hempelmann R., *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2006) 1204.
57. Brinker C.J., Sherer G.W, *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: Academic Press, 1990.

58. Rani S., Suri P., Shishodia P.K., Mehra R.M., Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol–gel route for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92(2008),1639–1645.
59. Tan A.L., Khoo L.J., Alias S.S., Mohamad A.A., ZnO nanoparticles and poly(acrylic) acid-based polymer gel electrolyte for photo electrochemical cell, *J. Sol-Gel Sci Technol*, 64 (2012),184–192.
60. Sikora B., Fronc K., Kaminska I., Baranowska-Korczyk A., Sobczak K., Dłuzewski P., Elbaum D., The growth kinetics of colloidal ZnO nanoparticles in alcohols, *J Sol-Gel Sci Technol*, 61 (2012), 197–205.
61. Chandrasekaran P., Viruthagiri G., Srinivasan N., The effect of various capping agents on the surface modifications of sol–gel synthesised ZnO nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 540 (2012), 89–93.
62. Zhong J., Li J., Xiao Z., Hu W., Zhou X., Zheng X., Improved photocatalytic performance of ZnO prepared by sol–gel method with the assistance of CTAB, *Materials Letters*, 91 (2013),301–303.
63. Alias S.S., Ismail A.B., Mohamad A.A., Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol–gel centrifugation, *Journal of Alloys and Compounds*, 499 (2010) 231–237.
64. Hayata K., Gondal M.A., Khaleda M.M., Ahmedc S.S., Shemsid A.M., Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water, *Applied Catalysis A: General*, 393 (2011) 122–129.
65. Zak K., Ebrahimizadeh Abrishami M., Abd. Majid W.H., Yousefi R., Hosseini S.M., Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol–gel combustion method, *Ceramics International*, 37 (2011), 393–398.
66. Zhang Y.L., Yang Y., Zhao J.H., Tan R.Q., Cui P., Song W.J., Preparation of ZnO nanoparticles by a surfactant-assisted complex sol–gel method using zinc nitrate, *J. Sol-Gel Sci Technol*, 51 (2009), 198–203.

67. Farhadi-Khouzani M., Fereshteh Z., Loghman-Estarki M.R., Razavi R.S., Different morphologies of ZnO nanostructures via polymeric complex sol–gel method: synthesis and characterization, *J. Sol-Gel Sci Technol*, 64 (2012), 193–199.
68. Jianga X., Liua Y., Gaob Y., Zhangb X., Shic L., Preparation of one-dimensional nanostructured ZnO, *Particuology*, 8 (2010) 383–385.
69. Bechelany M., Amin A., Brioude A., Cornu D., Miele P., ZnO nanotubes by template-assisted sol–gel route, *J Nanopart Res*, 14 (2012), 980.
70. Ba-Abbad M.M., Kadhum A.A.H., Mohamad A.B., Takriff M.S., Sopian K., The effect of process parameters on the size of ZnO nanoparticles synthesized via the sol–gel technique, *Journal of Alloys and Compounds*, 550 (2013), 63–70.
71. Р.Ф. Фейман, «Внизу полным полно места: приглашение в новый мир физики», *Рос. Хим.ж.*, 2002, т. XLVI, № 5.
72. Amir Khanlou S., Ketabchi M, Parvin N., Nanocrystalline/nanoparticle ZnO synthesized by high energy ball milling process, *Materials letters*, 86 (2012), 122–124.
73. Sendi R.K., Mahmud S., Quantum size effect on ZnO nanoparticle-based discs synthesized by mechanical milling, *Applied Surface Science*, 258 (2012), 8026–8031.
74. Giri P.K., Bhattacharya S., Singh D.K., Kesavamoorthy R., Panigrahi B.K., Nair K. G., Correlation between microstructure and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by ball milling, *J. Appl. Phys.*, 102 (2007), 093515.
75. Suwanboon S., Amornpitoksuk P., Bangrak P., Synthesis, characterization and optical properties of $Zn_{1-x}Ti_xO$ nanoparticles prepared via a high-energy ball milling technique, *Ceramics International*, 37 (2011), 333–340.
76. Damonte L.C., Donderis V., Hernández-Fenollosab M.A., Trivalent dopants on ZnO semiconductor obtained by mechanical milling, *Journal of Alloys and Compounds*, 483 (2009), 442–444.
77. Suwanboona S., Amornpitoksukb P., Preparation of Mg-doped ZnO nanoparticles by mechanical milling and their optical properties, *Procedia Engineering*, 32 (2012), 821–826.

78. Pal B., Giri P.K., Room temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO nanoparticles: milling time dependence and annealing effect, *International Journal of Nanoscience*, 10 [1] (2011), 1-5.
79. Sarsari I.A., Salamati H., Kameli P., Razavi F.S., Optical, structural, and magnetic properties of ZnO: Co nanoparticles prepared by a thermal treatment of ball milled precursors, *J. Supercond Nov Magn*, 24 (2011), 2293–2298.
80. Azri N., Aznan K., Rafie M., Quantum Size Effect in ZnO Nanoparticles via Mechanical Milling, *Journal of Nanomaterials Volume 2012*, Article ID 439010, 4 pp.
81. Vojisavljevic K., Scepanovic M., Sreckovic T., Grujic-Brojcin M., Brankovic Z., Brankovic G., Structural characterization of mechanically milled ZnO: influence of zirconia milling media, *J. Phys.: Condens. Matter*, 20 (2008) 475202 (9 pp).
82. Damonte L.C., Mendoza Ze'lisha L.A, Mari'Soucase B., Hernandez Fenollosab M.A., Nanoparticles of ZnO obtained by mechanical milling, *Powder Technology*, 148 (2004), 15– 19.
83. Ozcan S., Can M.M., Ceylan A., Single step synthesis of nanocrystalline ZnO via wet-milling, *Materials Letters*, 64 (2010), 2447–2449.
84. Chenw D., Xiao T., One-Step Synthesis of Zn to Single-Phase Nanocrystalline ZnO by Solid–Liquid Reaction Ball Milling Assisted by Ultrasonic Wave, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 [9] (2010), 2675–2678.
85. Yang W.M., Wang M., New method for introducing nanometer flux centers into single domain YBCO bulk superconductors, *Physica C: Superconductivity*, 493 [15] (2013), 128-131.
86. Anis-ur-Rehman M., Mubeen M., Synthesis and enhancement of current density in cerium Bi(Pb)Sr(Ba)-2223 high Tc superconductor, *Synthetic Metals*, 162, [19–20] (2012), 1769-1774.
87. Zhou Y., Zhang Z., Yuan C., Li J., Xia C., Zhan Z., Wang S., Metall-supported solid oxide fuel cells with in-situ $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0.3}$ -Ag composite cathode, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 [36] (2013), 16579-16583.
88. Li R., Gao L., Ge L., Zheng Y., Zhou M., Chen H., Guo L., Performance of $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ -Ag with B_2O_3 - Bi_2O_3 -PbO frit composite cathodes for intermediate-

temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 196 [23] (2011), 9939-9945.

89. Lai T.-T., Chang C.-C., Yang C.-Y., Das S., Lu C.-H., Influence of Bi_2O_3 flux in the structural and photoluminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors, *Ceramics International*, 39 [1], 159-163.

90. Anas S., Metz R., Sanoj M.-A., Mangalaraja R.V., Ananthakumar S., Sintering of surfactant modified $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ based varistor nanopowders, *Ceramics International*, 36 [8] (2010), 2351-2358.

91. Wu C., Shen L., Huang Q., Zhang Y.-C., Hydrothermal synthesis and characterization of Bi_2O_3 nanowires, *Materials Letters*, 65 (2011), 1134–1136.

92. Kim H.W., Lee J.W., Shim S.H., Study of Bi_2O_3 nanorods grown using the MOCVD technique, *Sensors and Actuators B*, 126 (2007), 306–310.

93. Shena X.-P., Wua S.-K., Zhaoa H., Liub Q., Synthesis of single-crystalline Bi_2O_3 nanowires by atmospheric pressure chemical vapor deposition approach, *Physica E*, 39 (2007), 133–136.

94. Wanga Y., Zhaob J., Zhua Y., Zhoua B., Zhaoa X., Wanga Z., Controlled fabrication and optical properties of 3D hierarchical $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ siamesed microflowers, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 434 (2013), 296–302.

95. WuY.-C., Chaing Y.-C., Huang C.-Y., Wang S.-F., Yang H.-Y., Morphology-controllable Bi_2O_3 crystals through an aqueous precipitation method and their photocatalytic performance, *Dyes and Pigments*, 98 (2013), 25-30.

96. Li W., Facile synthesis of monodisperse Bi_2O_3 nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 99 (2006), 174–180.

97. Cheng L., Kang Y., Selective preparation of Bi_2O_3 visible light-driven photocatalyst by dispersant and calcination, *Journal of Alloys and Compounds*, 585 (2014), 85–93.

98. Lina G., Tanc D., Luoa F., Chena D., Zhaoa Q., Qiud J., Xua Z., Fabrication and photocatalytic property of Bi_2O_3 nanoparticles by femtosecond laser ablation in liquid, *Journal of Alloys and Compounds*, 507 (2010), 43–46.

99. Huang Q., Zhang S., Cai C., Zhou B., β - and α - Bi_2O_3 nanoparticles synthesized via microwave-assisted method and their photocatalytic activity towards the degradation of rhodamine B, *Materials Letters*, 65 (2011), 988–990.
100. Xiaoa X., Hua R., Liua C., Xinga C., Qiana C., Zuoa X., Nana J., Wang L., Facile large-scale synthesis of β - Bi_2O_3 nanospheres as a highly efficient photocatalyst for the degradation of acetaminophen under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 140–141 (2013) 433–443.
101. Wang C., Shao C., Wang L., Zhang L., Li X., Liu Y., Electrospinning preparation, characterization and photocatalytic properties of Bi_2O_3 nanofibers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 333 (2009), 242–248.
102. Liu X., Bian W., Tian C., Morphology, structure and optical properties of 3D Bi_2O_3 hierarchical architectures, *Materials Letters*, 112 (2013), 1–4.
103. Zhu B.L., Zhao X.Z., Study on structure and optical properties of Bi_2O_3 thin films prepared by reactive pulsed laser deposition, *Optical Materials*, 29 (2006), 192–198.
104. Huang K., Feng M., Goodenough J.B., Bi_2O_3 - Y_2O_3 - CeO_2 solid solution oxide-ion electrolyte, *Solid State Ionics*, 89 [1–2] (1996), 17–24.
105. Bourja L., Bakiz B., alil Benlhachemi A., Ezahri M., Villain S., Crosnier O., Favotto C., Gavarrri J.-R., Structural, microstructural and surface properties of a specific CeO_2 - Bi_2O_3 multiphase system obtained at 600°C, *Journal of Solid State Chemistry*, 184 (2011), 608–614.
106. Hsieh S.-H., Manivel A., Lee G.-J., Wu J.J., Synthesis of mesoporous $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ microsphere for photocatalytic degradation of Orange II dye, *Materials Research Bulletin*, 48 (2013), 4174–4180.
107. Gui M.-S., Zhang W.-D., Su Q.-X., Chen S.-H., Preparation and visible light photocatalytic activity of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterojunction photocatalysts, *Journal of Solid State Chemistry*, 184 (2011), 1977–1982.
108. Hua J., Lib H., Huang C., Liub L., Qiu X., Enhanced photocatalytic activity of Bi_2O_3 under visible light irradiation by Cu(II) clusters modification, *Applied Catalysis B: Environmental*, 142–143 (2013) 598–603.

109. Li J., Zhong J., He X., Huang S., Zeng J., He J., Shi W., Enhanced photocatalytic activity of Fe₂O₃ decorated Bi₂O₃, *Applied Surface Science*, 284 (2013), 527– 532.
110. Zhu G., Que W., Zhang J., Synthesis and photocatalytic erformance of Ag-loaded β-Bi₂O₃ microspheres under visible light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011), 9479– 9486.
111. Pugazhenthirana N., Sathishkumara P., Murugesanb S., Anandana S., Effective degradation of acid orange 10 by catalytic ozonation in the presence of Au-Bi₂O₃ nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011), 1227–1233.
112. Zhang Q.F., Christopher S.D., Zhou X.Y., Cao G.Z., *Adv. Mater.*, 21 (2009), 4087.
113. Wu J.J., Chen G.R., Yang H.H., Ku C.H., Lai J.Y., *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 213109.
114. Cheng H.-M., Chiu W.-H., Lee C.-H., Tsai S.-Y., Hsieh W.-F., Formation of Branched ZnO Nanowires from Solvothermal Method and Dye-Sensitized Solar Cells Applications, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008), 16359–16364.
115. Valls I.G., Cantu M.L., Vertically aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: a review", *Energy Environ. Sci.* 2 (2009), 19-34.
116. Zhang Y., Xu J., Xu P., Zhu Y., Chen X., Yu W., Decoration of ZnO nanowires with Pt nanoparticles and their improved gas sensing and photocatalytic performance, *Nanotechnology*, 21 (2010), 285501 (7 pp).
117. Zhang J.H., Liu H.Y., Wang Z.L., Ming N.B., Li Z.R. Biris A.S., Polyvinylpyrrolidone - directed crystallization of zno with tunable morphology and bandgap, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 3897-3905.
118. Fan Z., Lu J.G., *Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties*, 2005.
119. Lepot N., Van Bael M. K., Van den Rul H., D'Haen J., Peeters R., Franco D., Mullens J., Synthesis of ZnO nanorods from aqueous solution, *Mater. Lett.* 61(2007), 2624 – 2627.
120. Lim M.A., Lee Y.W., Han S.W., Park I., Novel fabrication method of diverse one-dimensional Pt/ZnO hybrid nanostructures and its sensor application, *Nanotechnology* 22 (2011) 035601 (8 pp).

121. Greene L.E., Law M., Goldberger J., Kim F., Johnson J.C., Zhang Y., Saykall R. J. Yang P. D., Low-temperature wafer-scale production of zno nanowire arrays, *Angew. Chem. Int. Edn*, 42 (2003), 3031-3034.
122. Pacholski C., Komowski A., Weller H., Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods, *Angew. Chem. Int. Edn* 41 (2002), 1188-1191.
123. Law M., Greene L.E., Johnson J.C., Saykally R.J., Yang P.D., Nanowire dye-sensitized solar cells, *Nat. Mater.* 4 (2005), 455-459.
124. Greene L.E., Yuhas B.D., Law M., Zitoun D. Yang P. D., Solution-Grown Zinc Oxide Nanowires, *Inorg. Chem.*, 45 (2006), 7535-7543.
125. Lu. Y., Lin Y., Wang D., Wang L., Xie T., Jiang T., Surface charge transfer properties of high-performance Ag-decorated ZnO photocatalysts, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 315502 (7 pp).
126. Chain B., Wang X., Cheng S., Zhou H., Zhang F., One-pot triethanolamine-assisted hydrothermal synthesis of Ag/ZnO heterostructure microspheres with enhanced photocatalytic activity, *Ceramics International*, 40 (2014), 429–435.
127. Zhang Z., Liu H., Zhang H., Dong H., Liu X., Jia H., Xu B., Synthesis of spindle-like Ag/ZnO heterostructure composites with enhanced photocatalytic performance, *Superlattices and Microstructures*, 65 (2014) 134–145.
128. Sun F., Tan F., Wanga W., Qiao X., Qiu X., Facile synthesis of Ag/ZnO heterostructure nanocrystals with enhanced photocatalytic performance, *Materials Research Bulletin*, 47 (2012), 3357–3361.
129. Zhang Y., Gao X., Zhi L., Liu X., Jiang W., Suna Y., Yang J., The synergetic antibacterial activity of Ag islands on ZnO (Ag/ZnO) heterostructure nanoparticles and its mode of action, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 130 (2014), 74–83.
130. Zhang J., Wang W., Liu X., Ag–ZnO hybrid nanopyramids for high visible-light photocatalytic hydrogen production performance, *Materials Letters*, 110(2013), 204–207.
131. Kim S.S., Na H.G., Choi S.-W., Kwak D.S., Kim H.W., Decoration of Pd nanoparticles on ZnO-branched nanowires and their application to chemical sensors, *Microelectronic Engineering*, 105 (2013), 1–7.

132. Liu C., Liu Z., Li Y., Ya J., E L., An L., CdS/PbS co-sensitized ZnO nanorods and its photovoltaic properties, *Applied Surface Science*, 257 (2011), 7041–7046.
133. Hsu C.-H., Chen C.-H., Chen D.-H., Decoration of PbS nanoparticles on Al-doped ZnO nanorod array thin film with hydrogen treatment as a photoelectrode for solar water splitting, *Journal of Alloys and Compounds*, 554 (2013), 45–50.
134. C.H. Hsu, D.H. Chen, Synthesis and conductivity enhancement of Al-doped ZnO nanorod array thin films, *Nanotechnology*, 21 (2010) 285603.
135. D.R. Baker, P.V. Kamat, Photosensitization of TiO₂ Nanostructures with CdS Quantum Dots: Particulate versus Tubular Support Architectures, *Adv. Funct. Mater.*, 19 (2009), 805–811.
136. Zhu Y.F., Zhou G.H., Ding H.Y., Liu A.H., Lin Y.B., Dong Y.W., Synthesis and characterization of highly-ordered ZnO/PbS core/shell heterostructures, *Superlattices and Microstructures*, 50 (2011), 549–556.
137. Kim C.H., Park Y.C., Lee J.H., Shin W.S., Moon S.-J., Park J., Kim J., Hybrid nanostructures of titanium-decorated ZnO nanowires, *Materials Letters*, 65 (2011), 1548–1551.
138. Law M., Greene L.E., Radenovic A., Kuykendall T., Liphardt J., Yang P., ZnO–Al₂O₃ and ZnO–TiO₂ Core–Shell Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, 110 [45] (2006), 22652–22663.
139. Plank N.O.V., Snaith H.J., Ducati C., Bendall J.S., Schmidt-Mende L., Welland M. E., A simple low temperature synthesis route for ZnO–MgO core–shell nanowires, *Nanotechnology*, 19 (2008) 465603 (8 pp).
140. Kieven D., Dittrich T., Belaidi A., Tornow J., Schwarzburg K., Allsop N., Lux-Steiner M., Effect of internal surface area on the performance of ZnO/In₂S₃/CuSCN solar cells with extremely thin absorber, *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008), 153107.
141. Levy-Clement C., Tena-Zaera R., Ryan M. A., Katty A., Hodes G., CdSe-Sensitized p-CuSCN/Nanowire n-ZnO Heterojunctions, *Adv. Mater.*, 17 (2005), 1512–1551.

142. Wang M. L., Huang C.G., Cao Y.G., Yu Q.J., Guo W., Liu Q.L., Liang J.K., Hong M.C., A plasma sputtering decoration route to producing thickness-tunable ZnO/TiO₂ core/shell nanorod arrays, *Nanotechnology*, 20 (2009), 285311.
143. Wang M., Huang C., Cao Y., Yu Q., Deng Z., Liu Y., Huang Z., Huang J., Huang Q., Guo W., Liang J., Dye-sensitized solar cells based on nanoparticle-decorated ZnO/TiO₂ core/shell nanorod arrays, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 155104 (6 pp).
144. Ko H., Zhang Z., Takei K., Javey A., Hierarchical polymer micropillar arrays decorated with ZnO nanowires, *Nanotechnology*, 21 (2010) 295305 (5 pp).
145. Xue C.-H., Yin W., Jia S.-T., Ma J.-Z., UV-durable superhydrophobic textiles with UV-shielding properties by coating fibers with ZnO/SiO₂ core/shell particles, *Nanotechnology*, 22 (2011), 415603 (8 pp).
146. Woo H.-S., Na C.W., Kim I.-D., Lee J.-H., Highly sensitive and selective trimethylamine sensor using one-dimensional ZnO-Cr₂O₃ hetero-nanostructures, *Nanotechnology*, 23 (2012), 245501 (10 pp).
147. Lam S.-M. Sin J.-C., Abdullah A.Z., Mohamed A.R., Efficient photodegradation of Endocrine-Disrupting Chemicals with Bi₂O₃-ZnO Nanorods Under a Compact Fluorescent Lamp, *Water Air Soil Pollut*, 224 (2013), 1565.
148. Hameed A., Gombac V., Montini T., Felisari L., Fornasiero P., Photocatalytic activity of zinc modified Bi₂O₃, *Chemical Physics Letters*, 01 (2009) 483, 254-261.
149. Yousefia R., Jamali-Sheinib F., Zakc A.K., Azarangd M., Growth and optical properties of ZnO-In₂O₃ heterostructure nanowires, *Ceramics International*, 39 (2013), 5191-5196.
150. Chen Y., Cheng C.-L., Chen Y.-F., Giant white and blue light emission from Al₂O₃ and ZnO nanocomposites, *Nanotechnology*, 19 (2008), 445707 (4 pp).
151. Rietveld H.M., A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969), 65-71.
152. Kumar Y., Herrera-Zaldivar M., Olive-Méndez S.F., Singh F., Mathew X., Agarwal V., Modification of optical and electrical properties of zinc oxide-coated porous silicon nanostructures induced by swift heavy ion, *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7:366.

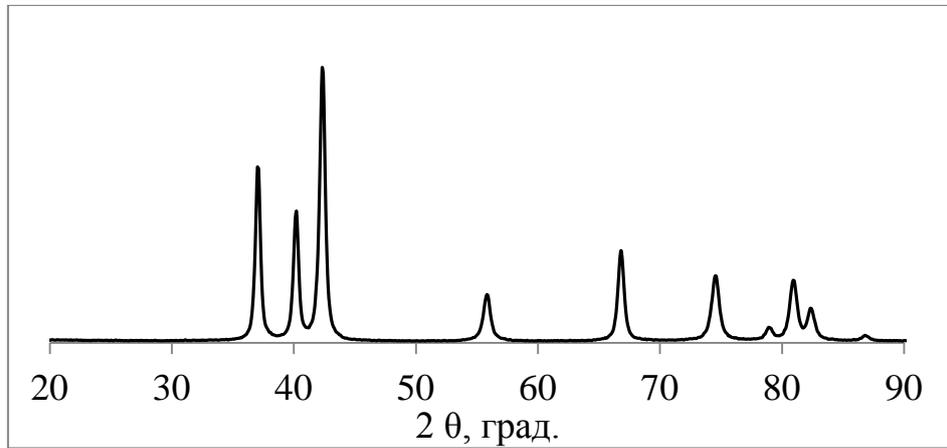
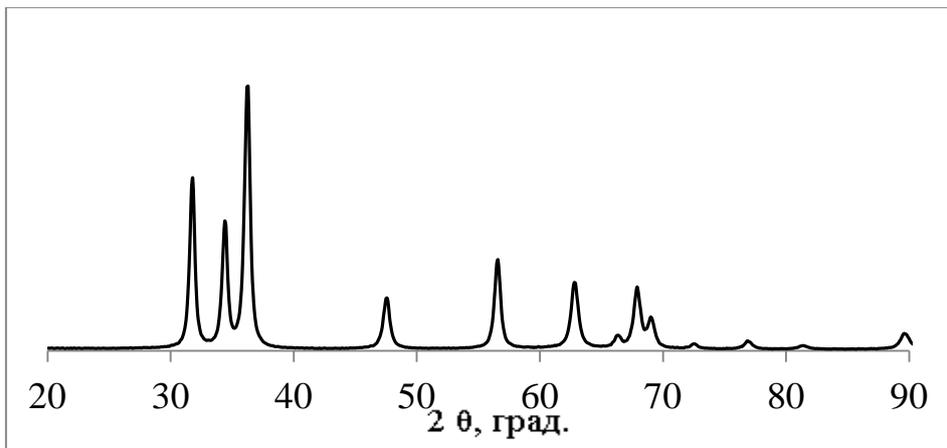
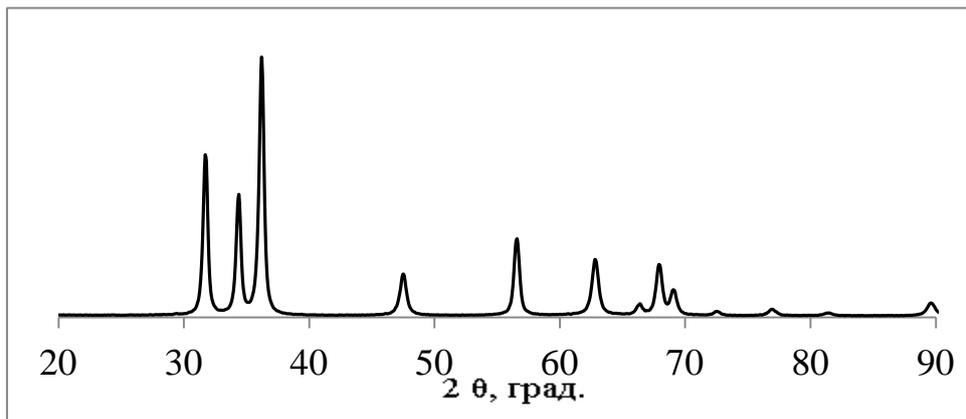
153. Shimadzu, Application news, Spectrophotometric Analysis № A428.
154. Рехвиашвили С.Ш. О температуре плавления наночастицы наноструктурных веществ. Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 10. С. 50-55.
155. Ranga Rao G., Ranjan Sahup H., XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of CeO₂-ZrO₂ solid solutions synthesized by combustion method, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), Vol. 113, Nos 5 & 6, October-December 2001, pp 651-658.
156. Bourja L., Bakiz B., Benlhachemi A., Ezahri M., Valmalette J.C., Villain S., Gavarrri J.R., Structural and Raman Vibrational Studies of CeO₂-Bi₂O₃ Oxide System, Advances in Materials Science and Engineering, 2009, Article ID 502437.
157. Tschope A., Liu W., Flytzani-Stephanopoulos M., Ying J.Y., Redox activity of nonstoichiometric cerium oxide based nanocrystalline catalysts, Journal of Catalysis, 157 [1] (1995), 42-50/
158. Mogensen M., Sammes N.M, Tompsett G.A., Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, Solid State Ionics, 129[1] (2000), 63-94.
159. Sadykov V.A., Kuznetsova T.G., Alikina G.M., Ceria-based fluorite-like oxide solid solutions as catalysts of methane selective oxidation into syngas by the lattice oxygen: synthesis, characterization and performance, Catalysis Today, 93-95 (2004), 45-53.
160. Li G., Mao Y., Li L., Feng S., Wang M., Yao X., Solid solubility and transport properties of nanocrystalline(CeO₂)_{1-x}(BiO_{1.5})_x by hydrothermal conditions, Chemistry of Materials, 11 [5] (1999), 1259-1266.
161. Hallstedt B., Risold D., Gauckler L.J., Thermodynamic Evaluation of the Bi-Cu-O System, J. Am. Ceram. Soc. 79 [2] (1996), 353-358.
162. Денисов В.М., Иртюго Л.А., Денисова Л.Т., Кирик С.Д., Чумилина Л.Г., Высокотемпературная теплоемкость Bi₂CuO₄. Физика твердого тела, 54 [9] (2012), 1820-1822.
163. Zhang Y., Li.G., Zhao H., Tian F., Xiao S., Chen R., Controllable synthesis of hierarchical Bi₂CuO₄ microspheres in aqueous solution and their highly efficient visible-light-driven photocatalytic activities. CrystEngComm, 15 (2013), 8159-8165.

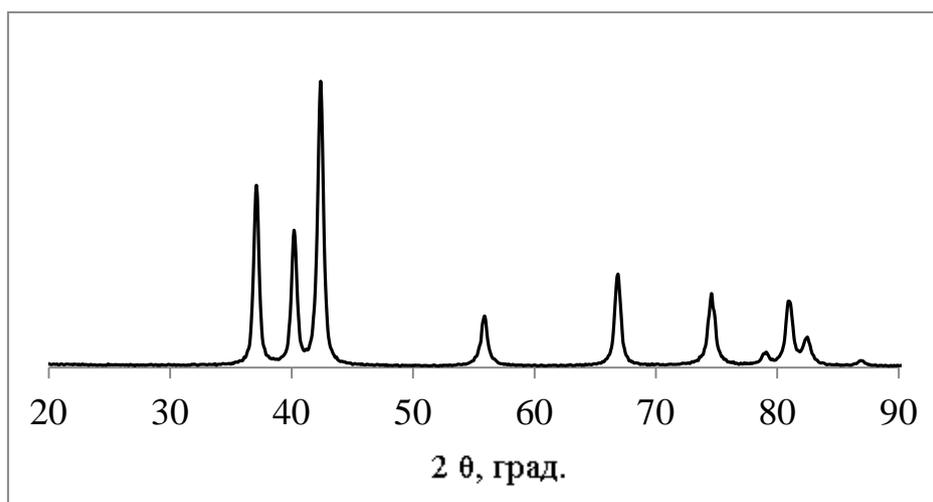
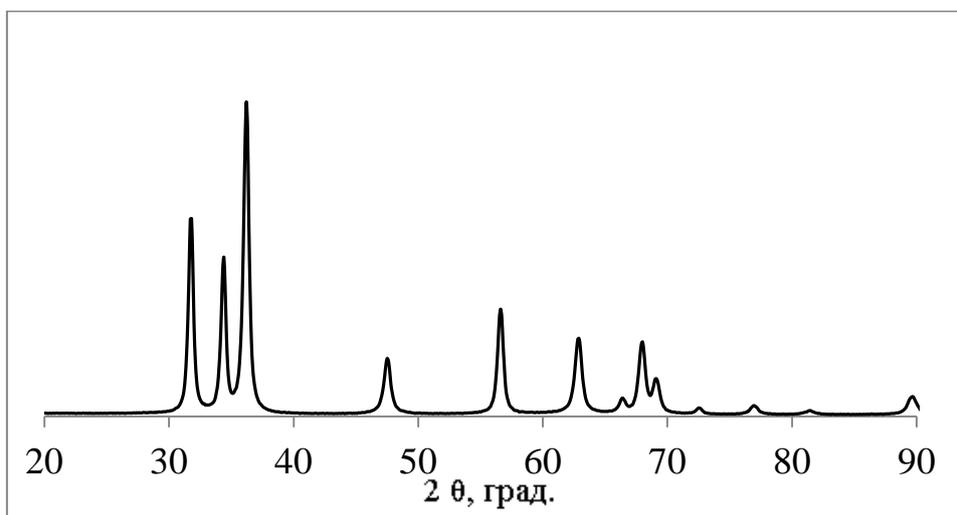
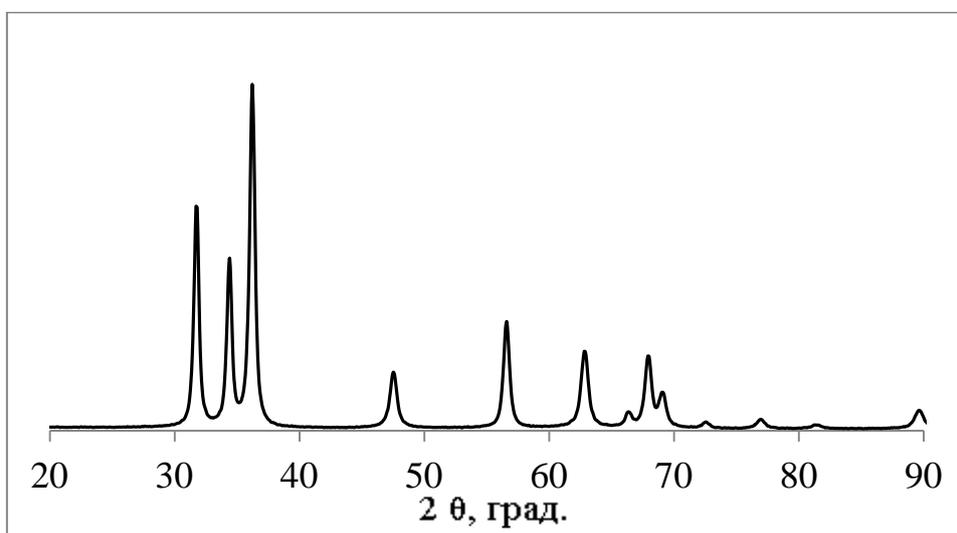
164. J. Tauc. Ed. Amorphous and Liquid Semiconductor, Plenum Press, New York, 1974, 159-220.
165. Serpone N., Lawless D., Khairutdinov D., Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO_2 particles: size quantization versus direct transitions in this indirect semiconductor, *J. Phys. Chem.*, 99 [45] (1995), 16646–16654.
166. Пугачевский М.А., УФ-спектр поглощения наночастиц диоксида титана, аблированных лазерным излучением. *Письма в ЖТФ*, 38 [24] (2012), 53-56.
167. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choiv W., Bahnemann D.W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical. Rev.* 95(1995), 69–96.
168. Wong Y.C., Tan Y. P., Physico-chemical and electrical properties of bismuth chromate solid solutions. *Pertanika J. Sci. & Technol.* 21 [1] (2013), 97-110.
169. Warda S.A., Pietzuch W., Massa W., Kesper U., Reinen D., Color and Constitution of Cr^{vi} -doped Bi_2O_3 phases: the structure of $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$, *Journal of Solid State Chemistry*, 149 [2] (2000), 209-217.

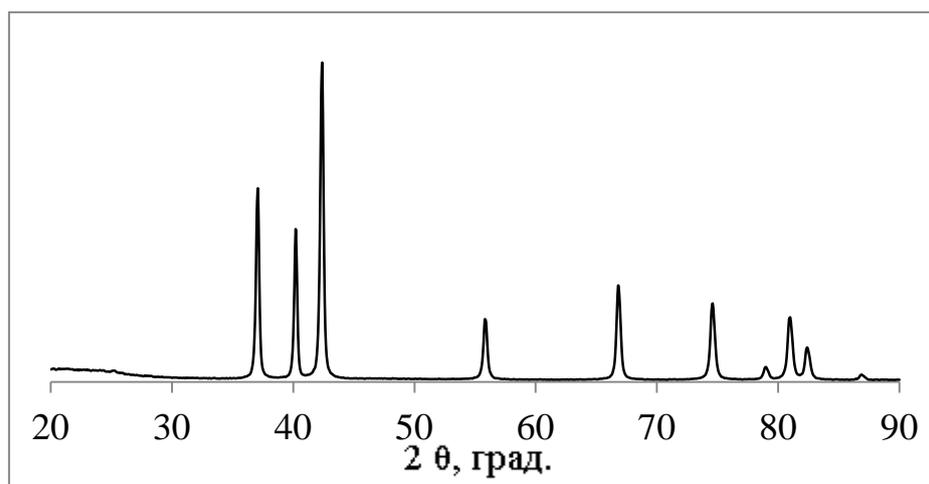
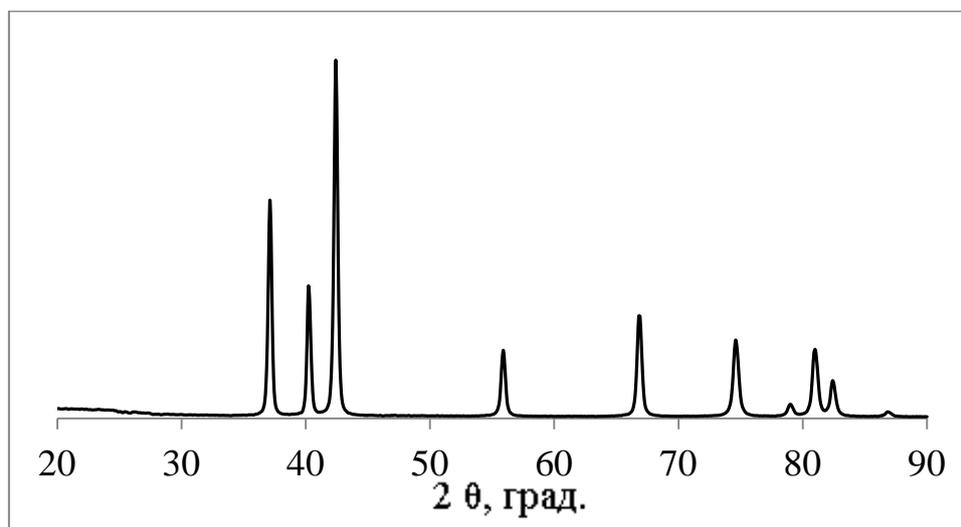
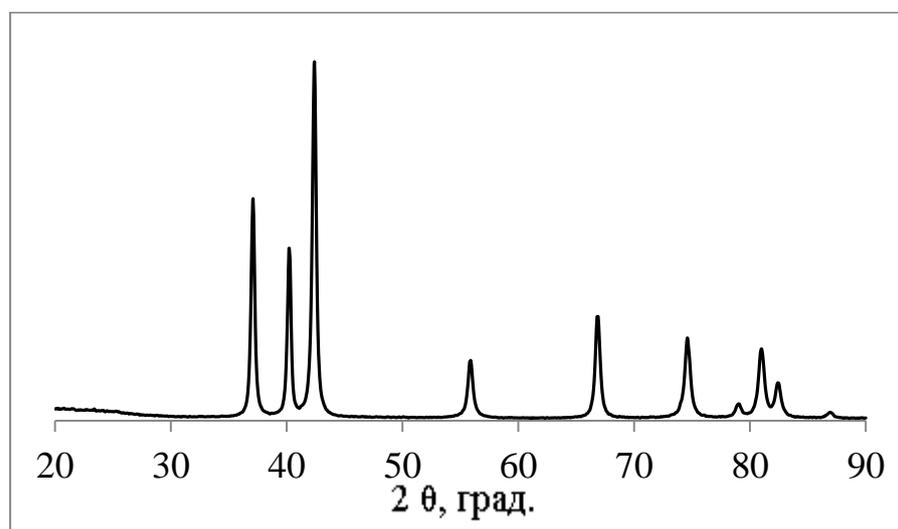
ПРИЛОЖЕНИЯ

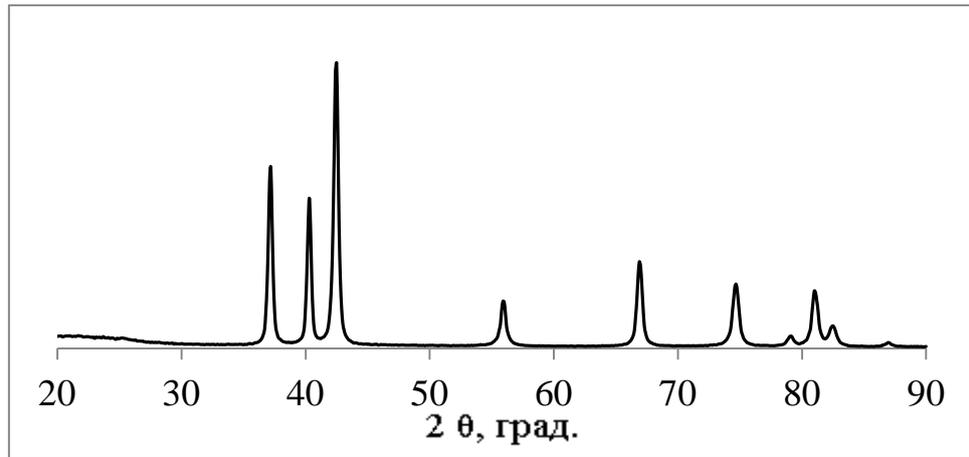
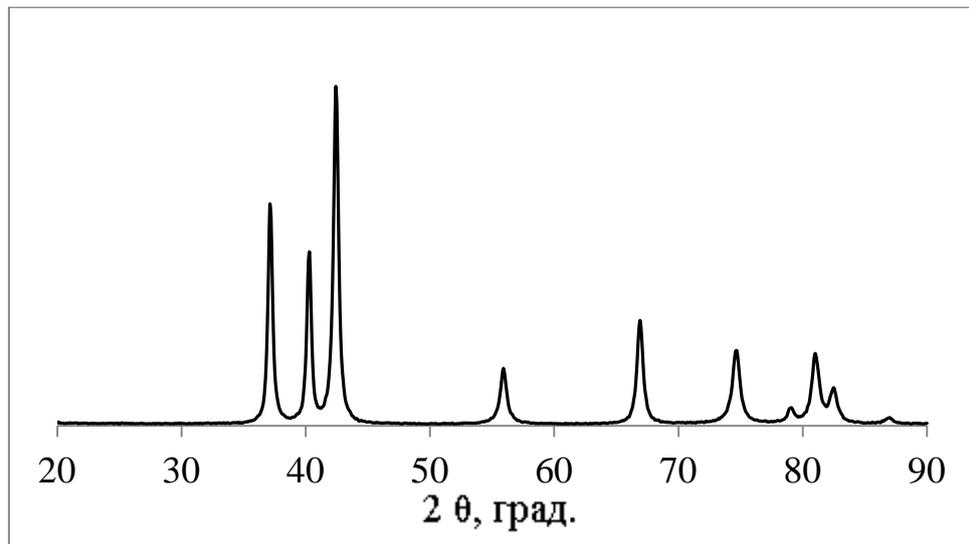
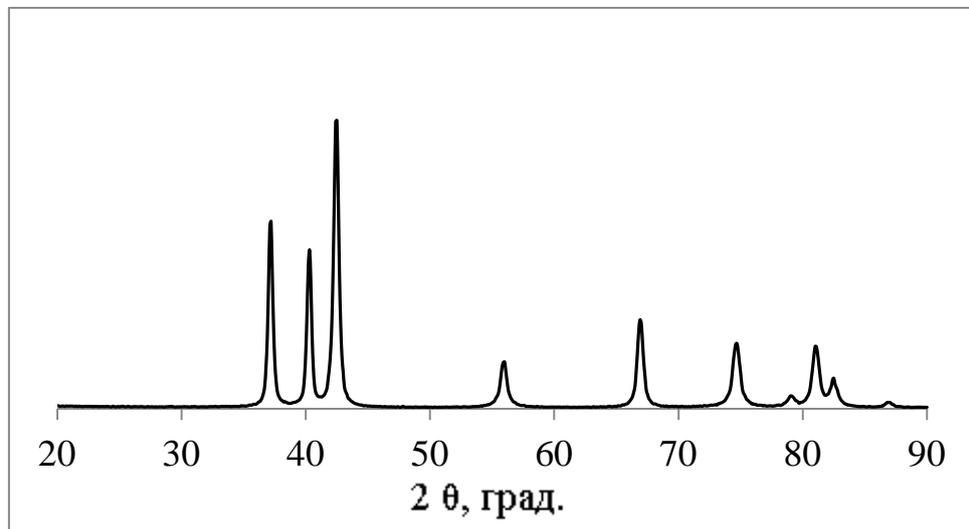
Приложение 1.

Дифрактограммы полученных порошков ZnO

Приложение 1.1. Дифрактограмма (CoK_α) ZnO (№ 1, Таблица № 2)Приложение 1.2. Дифрактограмма (CuK_α) ZnO (№ 2, Таблица № 2)Приложение 1.3. Дифрактограмма (CuK_α) ZnO (№ 3, Таблица № 2)

Приложение 1.4. Дифрактограмма (CoK_α) ZnO (№ 4, Таблица № 2)Приложение 1.5. Дифрактограмма (CuK_α) ZnO (№ 5, Таблица № 2)Приложение 1.6. Дифрактограмма (CuK_α) ZnO (№ 6, Таблица № 2)

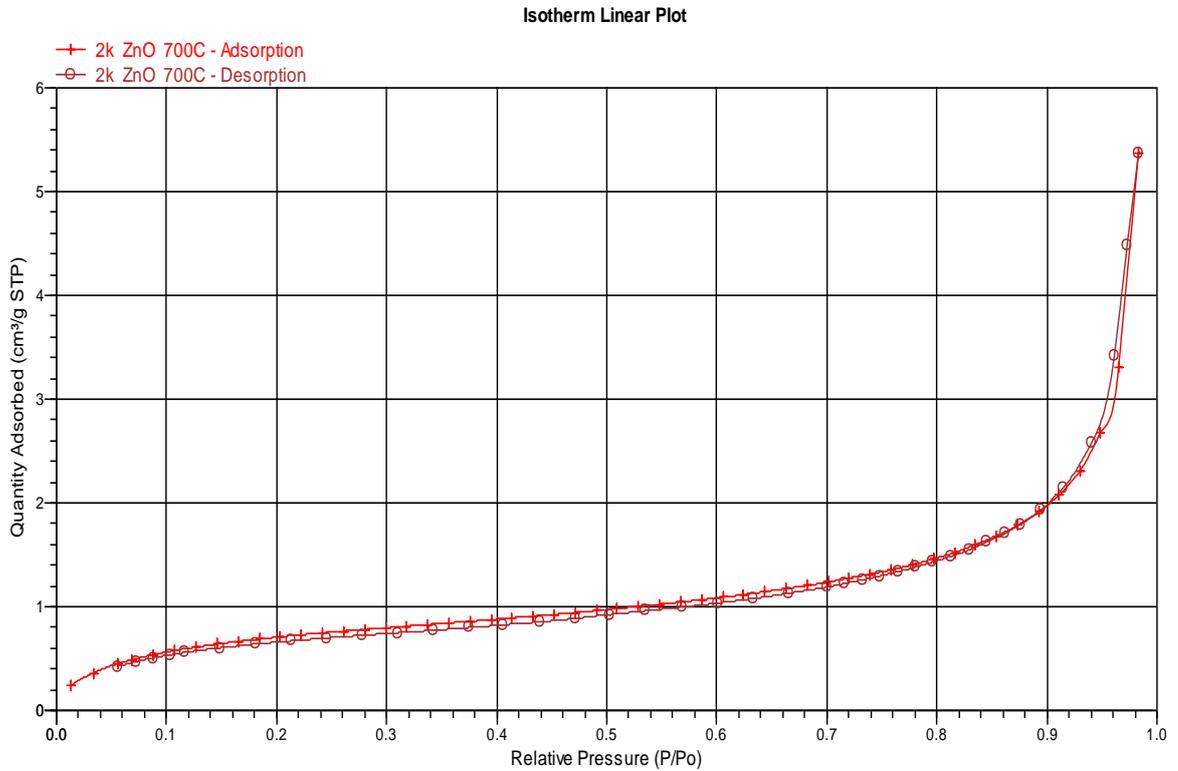
Приложение 1.7. Дифрактограмма (CoK α) ZnO (№ 7, Таблица № 2)Приложение 1.8. Дифрактограмма (CoK α) ZnO (№ 8, Таблица № 2)Приложение 1.9. Дифрактограмма (CoK α) ZnO (№ 9, Таблица № 2)

Приложение 1.10. Дифрактограмма (CoK α) ZnO (№ 10, Таблица № 2)Приложение 1.11. Дифрактограмма (CoK α) ZnO (№ 11, Таблица № 2)Приложение 1.12. Дифрактограмма (CoK α) ZnO (№ 12, Таблица № 2)

Приложение 2

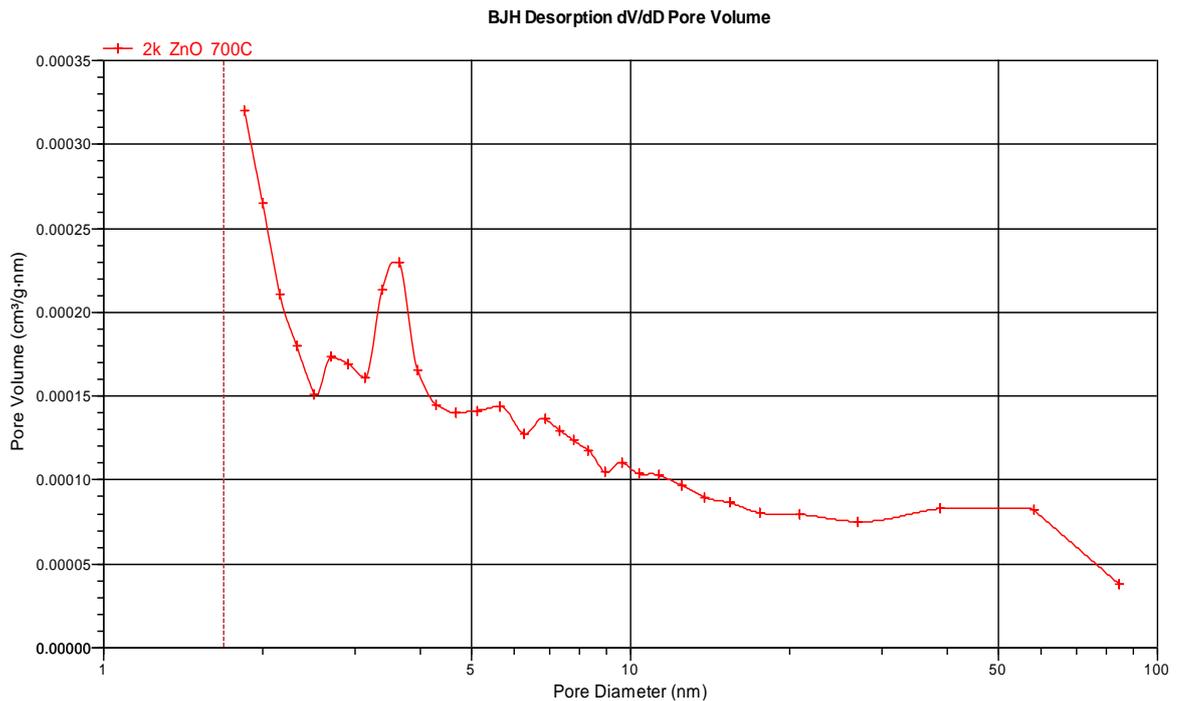
Приложение 2.1. Адсорбция-десорбция N_2 на порошке ZnO (образец №15,

Таблица 2)

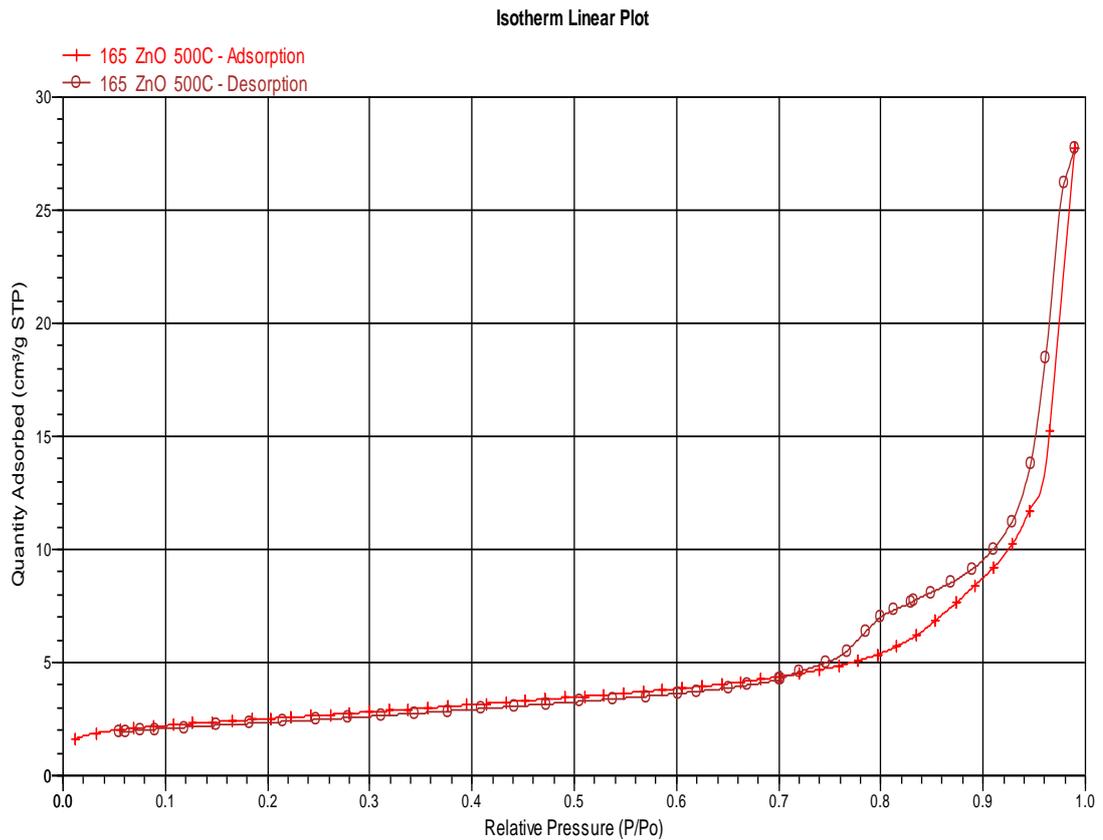


Приложение 2.2. Распределение пор по размеру для ZnO (образец №15,

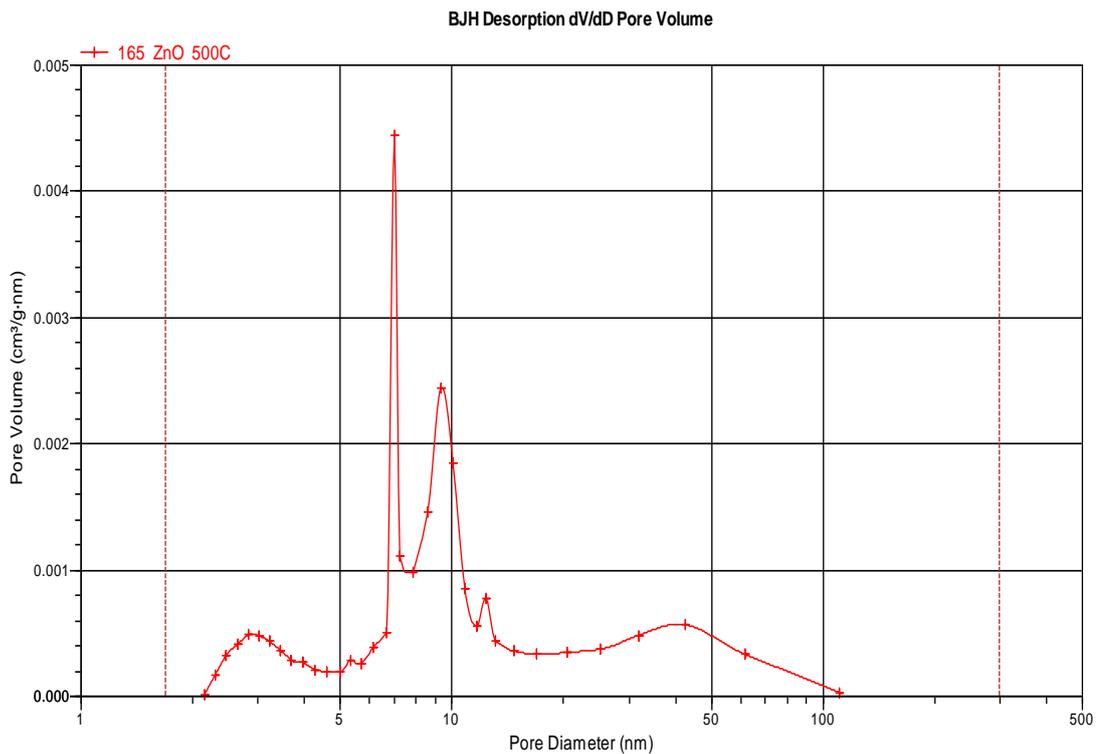
Таблица 2)



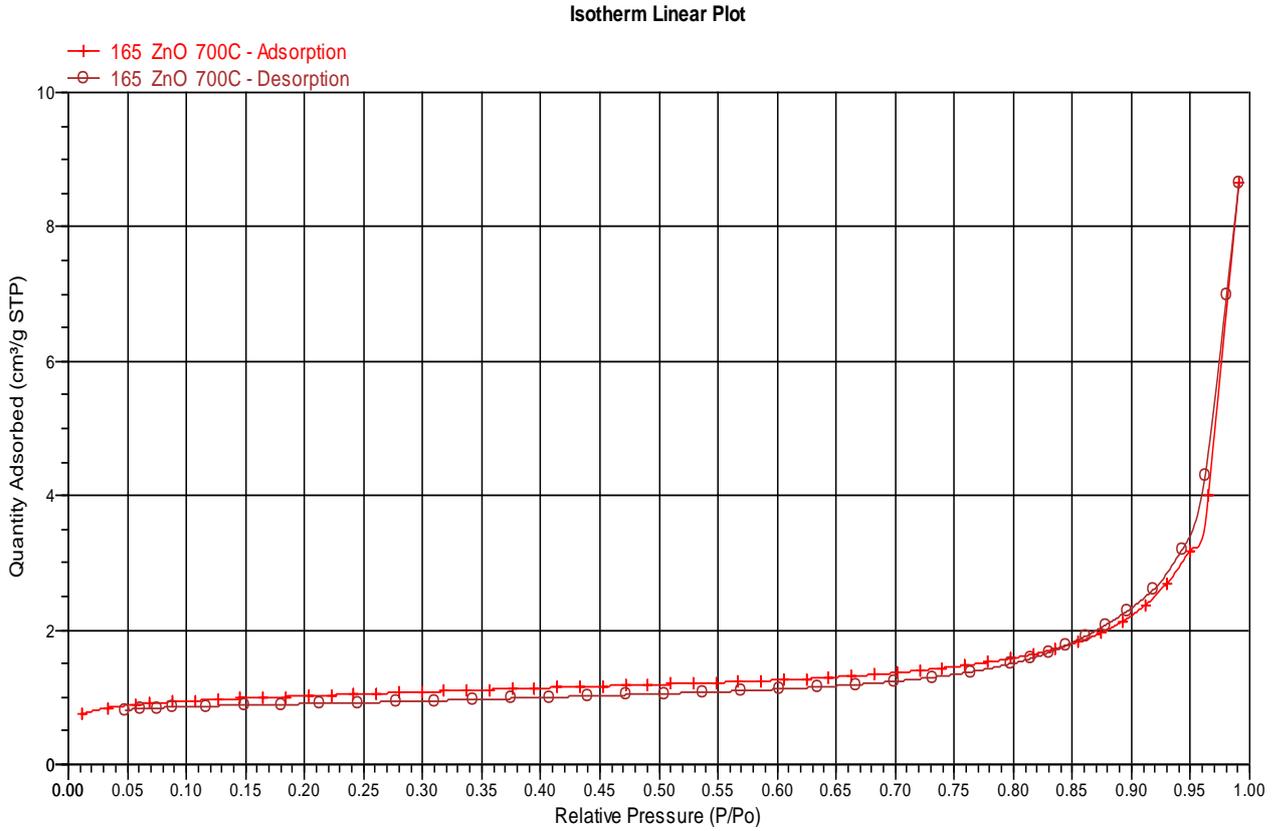
Приложение 2.3. Адсорбция-десорбция N₂ на ZnO (образец №16, Таблица 2).



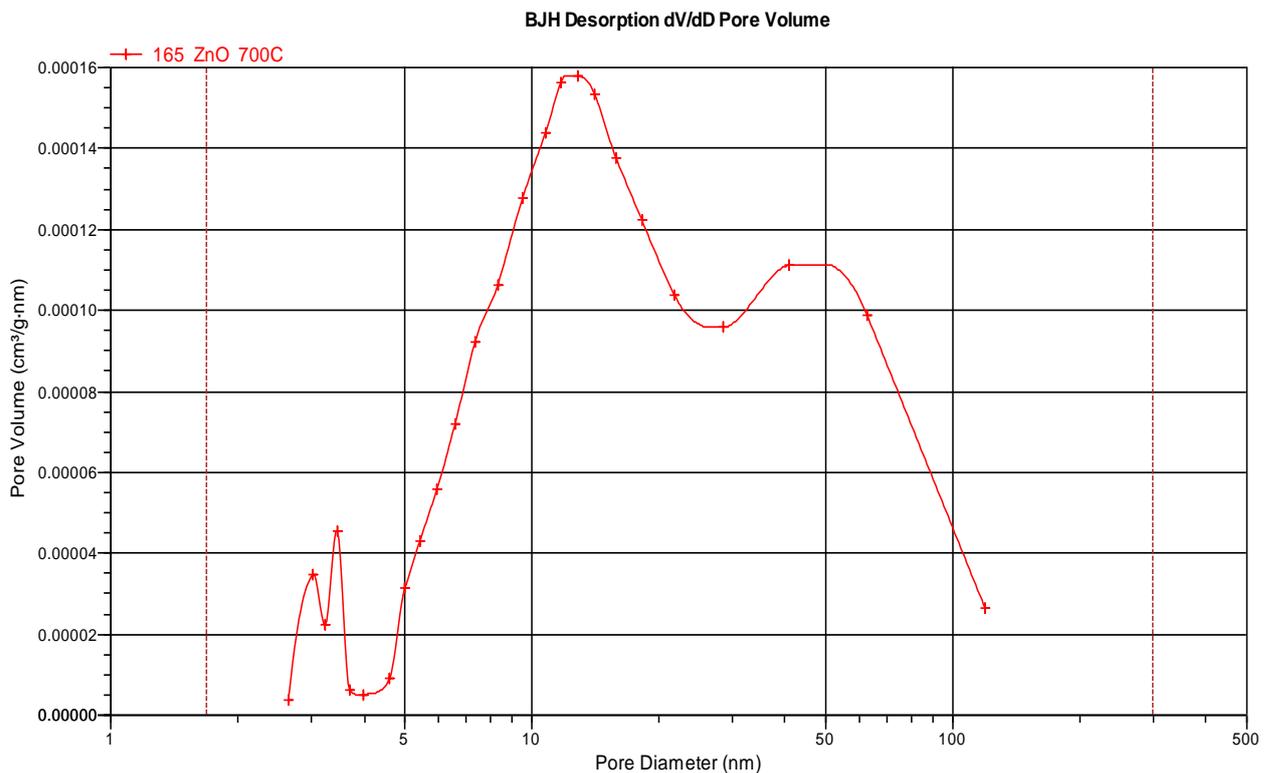
Приложение 2.4. Распределение пор по размеру для ZnO (образец №16, Таблица 2), прокаленного при 500 °С

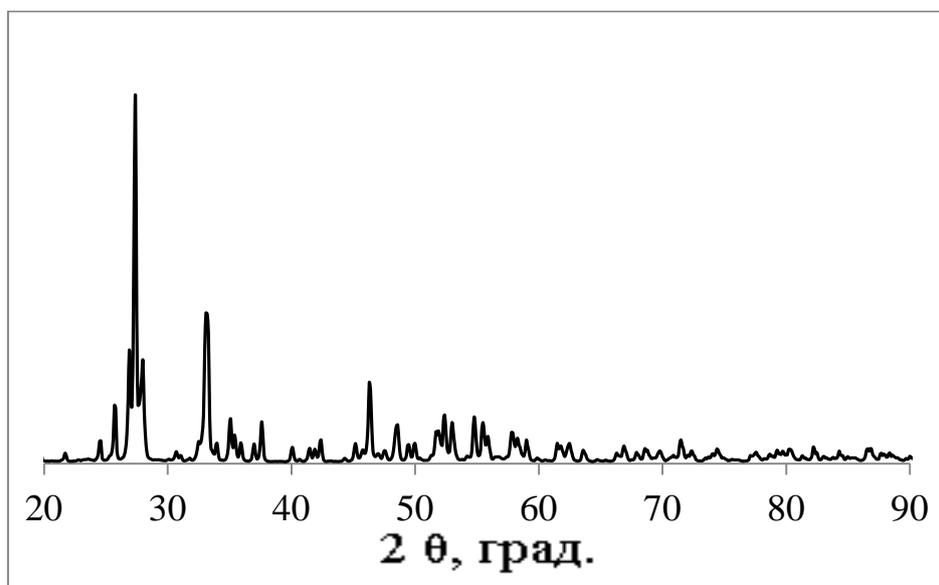
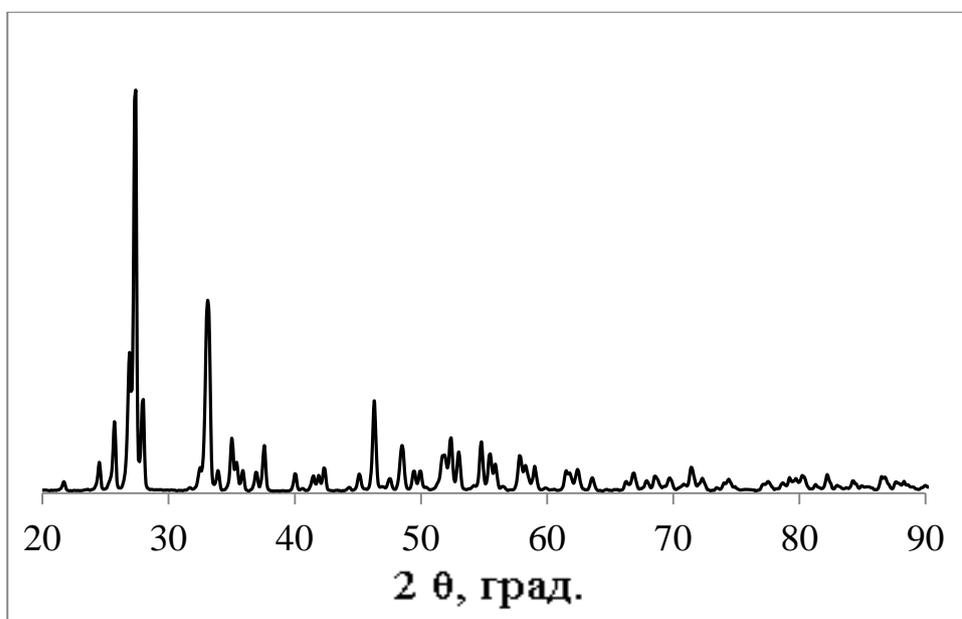


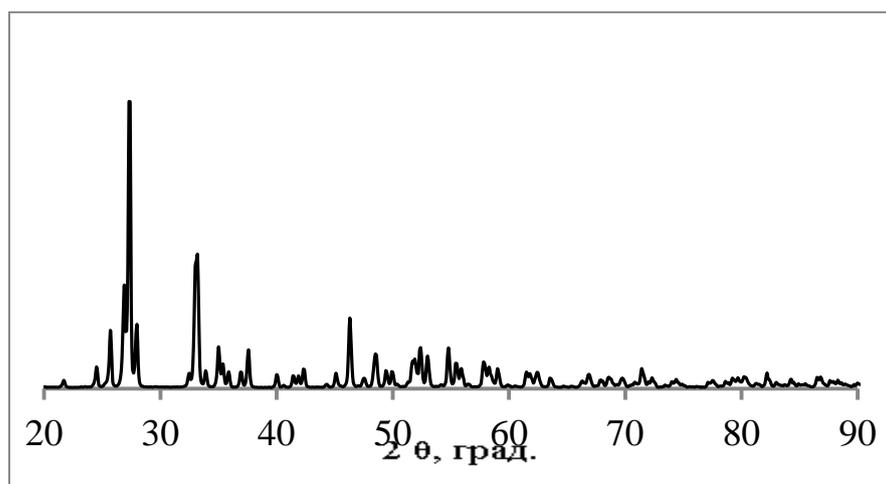
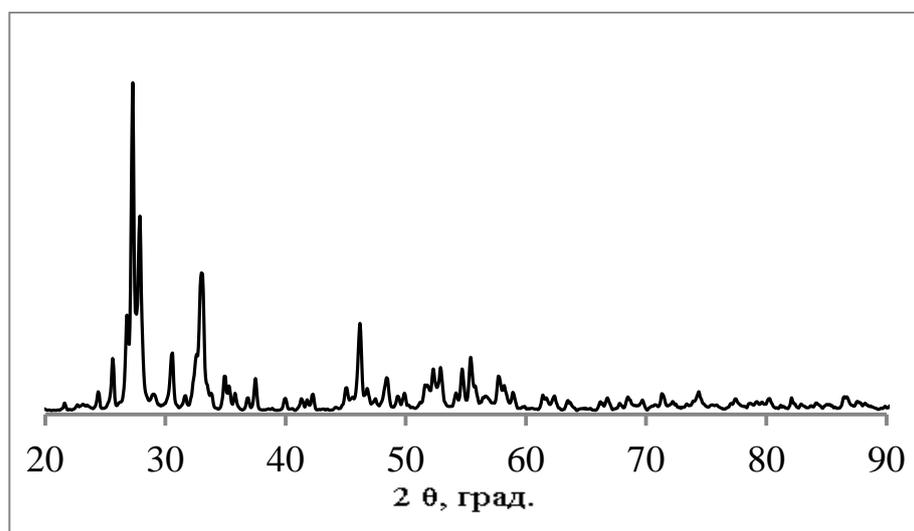
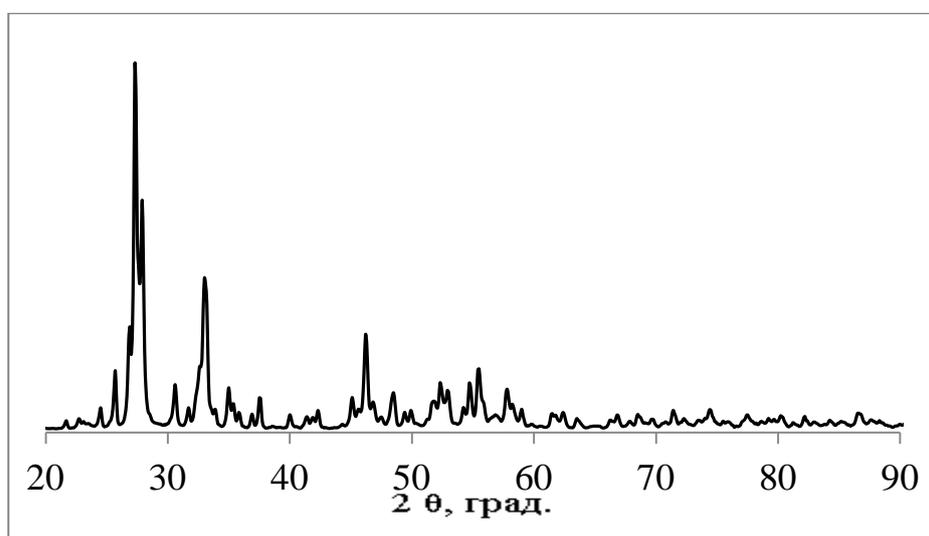
Приложение 2.5. Адсорбция-десорбция N_2 на ZnO, прокаленного при $700^\circ C$ (образце № 14, Таблица 2)

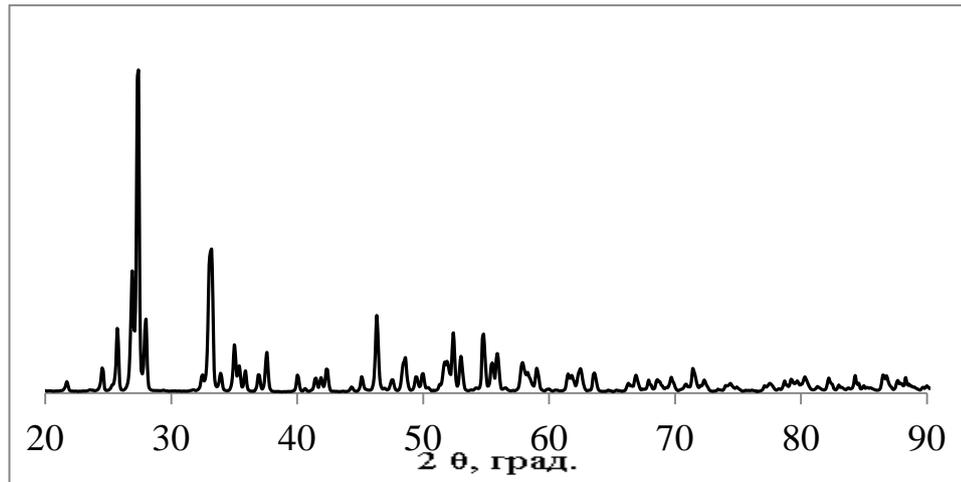
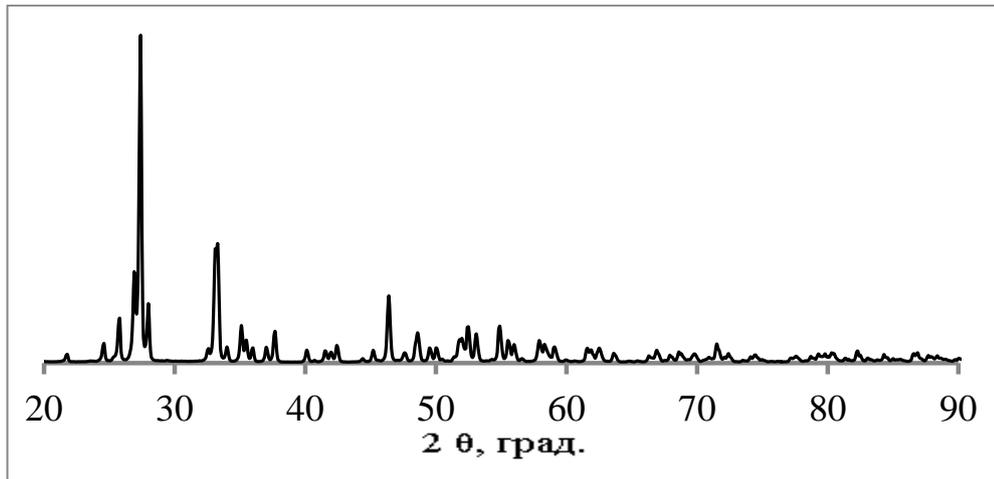
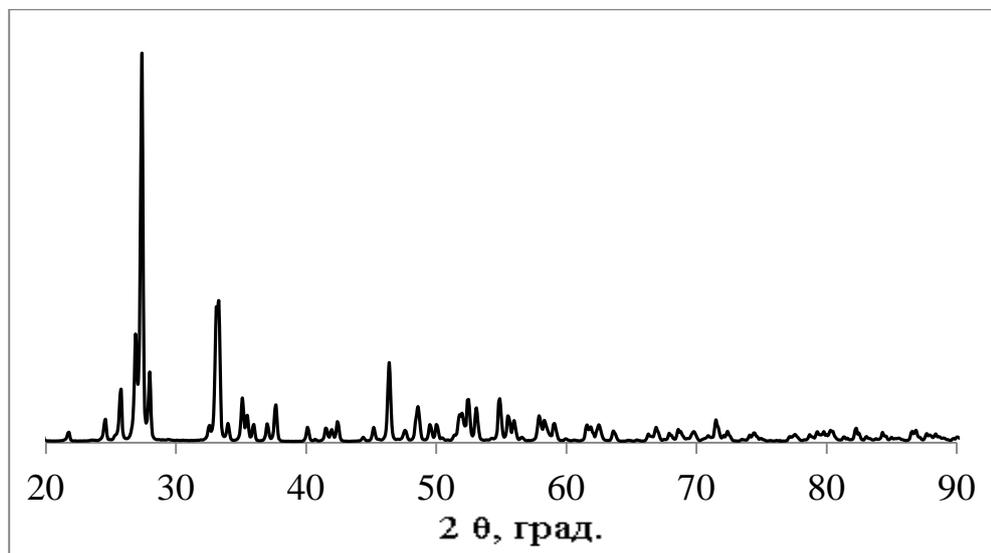


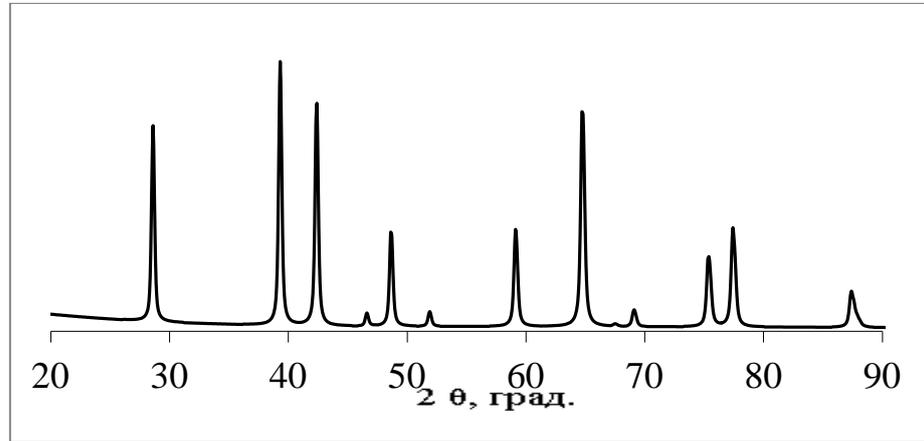
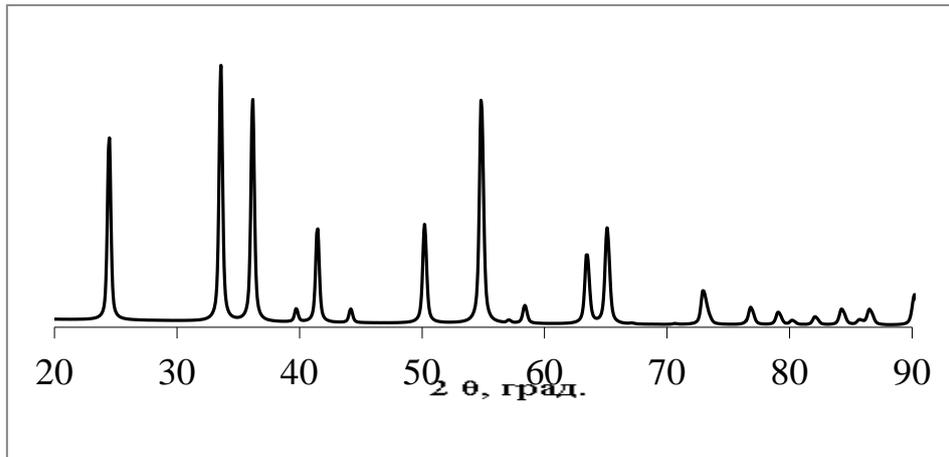
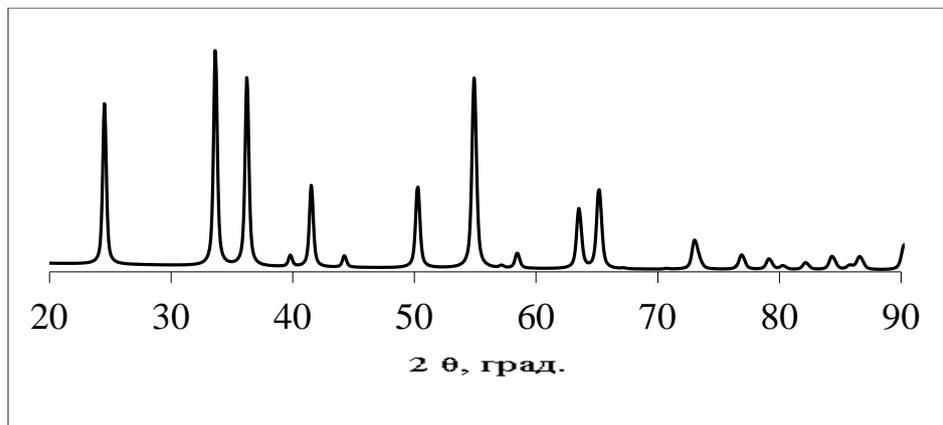
Приложение 2.6. Распределение пор по размеру для ZnO, прокаленного при $700^\circ C$ (образец 14, Таблица 2,)

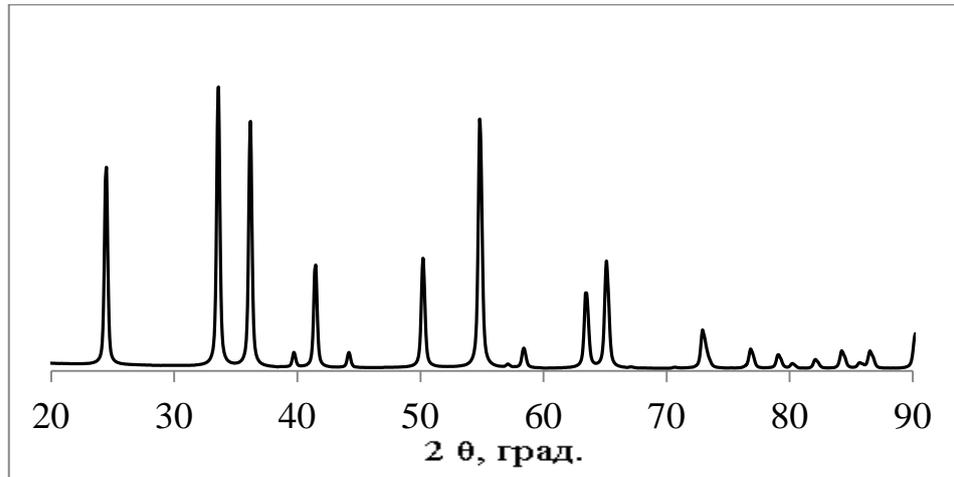
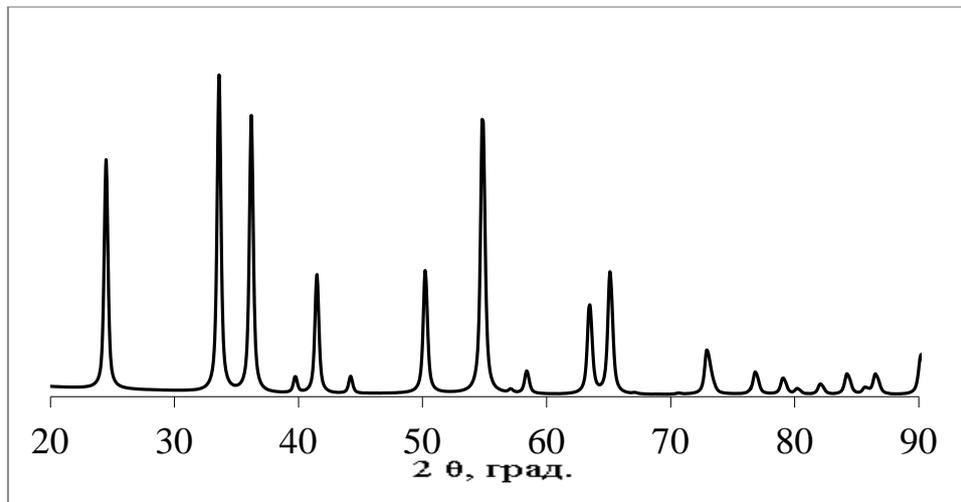
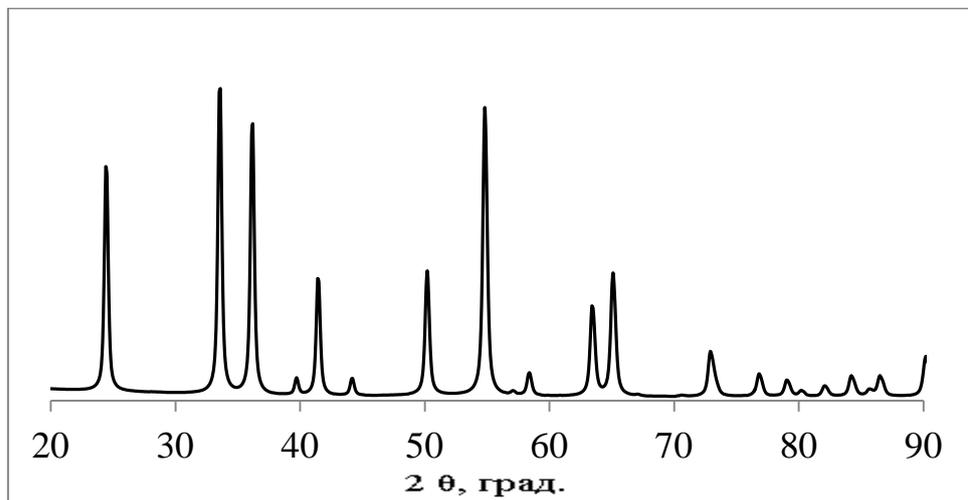


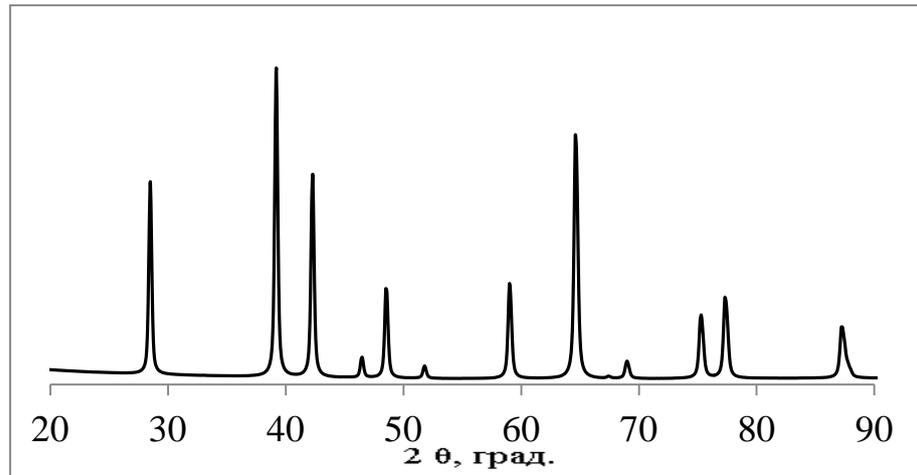
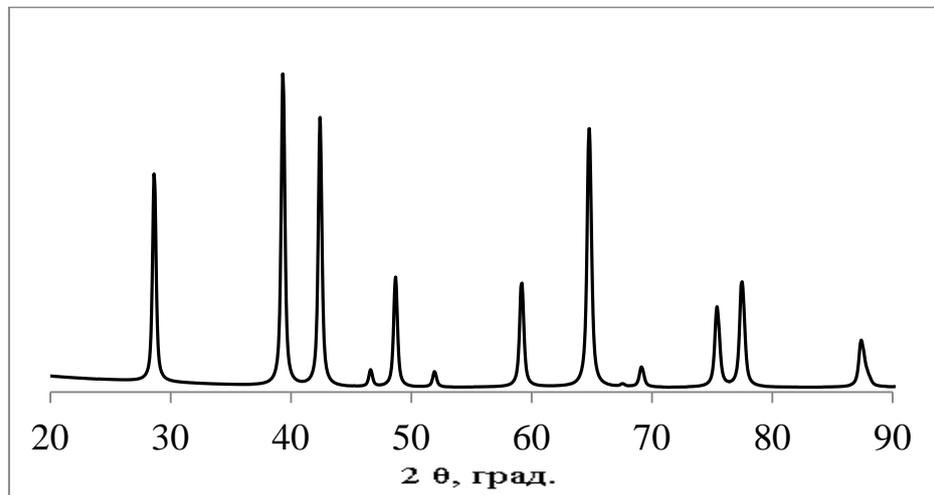
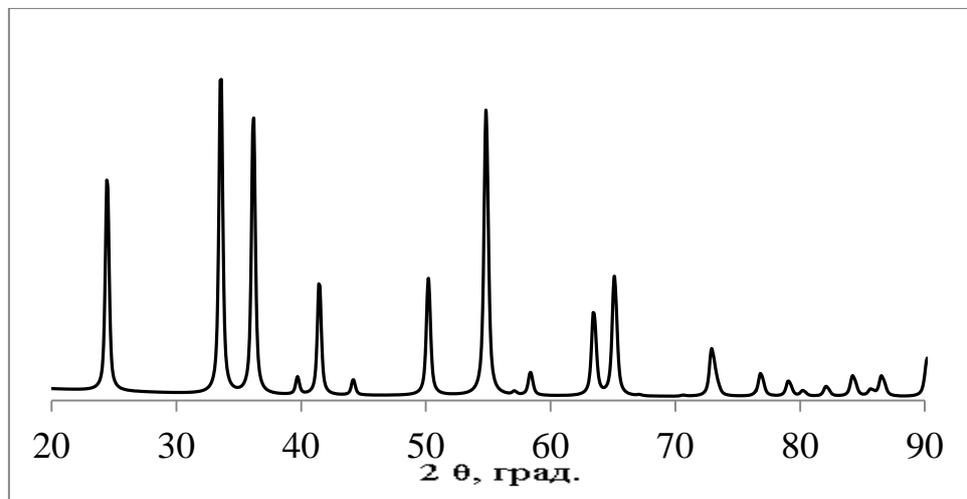
Приложение 3Дифрактограммы полученных порошков Vi_2O_3 Приложение 3.1. Дифрактограмма Vi_2O_3 (образец № 1, Таблица 3).Приложение 3.2. Дифрактограмма Vi_2O_3 (образец № 2, Таблица 3).

Приложение 3.3. Дифрактограмма Vi_2O_3 (образец № 3, Таблица 3)Приложение 3.4. Дифрактограмма Vi_2O_3 (№ 4, Таблица № 3)Приложение 3.5. Дифрактограмма Vi_2O_3 (образец № 5, Таблица 3)

Приложение 3.6. Дифрактограмма Vi_2O_3 (образец 6, Таблица № 3)Приложение 3.7. Дифрактограмма Vi_2O_3 (образец 7, Таблица № 3)Приложение 3.8. Дифрактограмма Vi_2O_3 (образец 8, Таблица № 3)

Приложение 4.Дифрактограммы полученных ультрадисперсных порошков Cr_2O_3 Приложение 4.1. Дифрактограмма (CoK_α) Cr_2O_3 (образец № 1, Таблица 4).Приложение 4.2. Дифрактограмма (CuK_α) Cr_2O_3 (образец № 2, Таблица 4).Приложение 4.3. Дифрактограмма (CuK_α) Cr_2O_3 (образец № 3, Таблица 4).

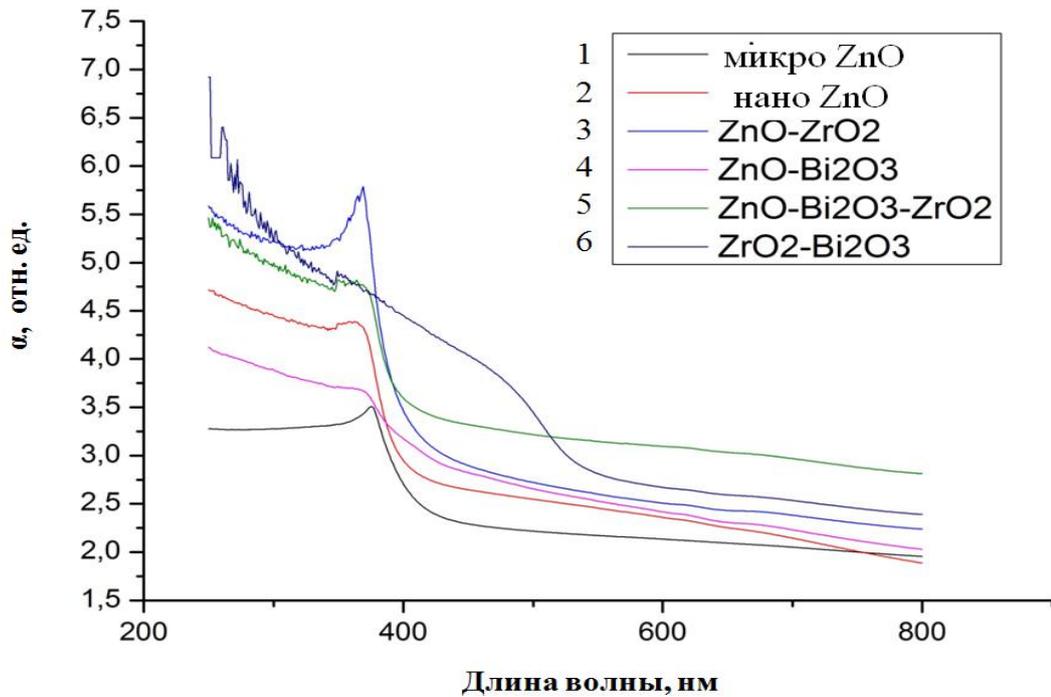
Приложение 4.4. Дифрактограмма (CuK_α) Cr_2O_3 (образец № 4, Таблица 4).Приложение 4.5. Дифрактограмма (CuK_α) Cr_2O_3 (образец № 5, Таблица 4).Приложение 4.6. Дифрактограмма (CuK_α) Cr_2O_3 (образец 6, Таблица 4).

Приложение 4.7. Дифрактограмма (CoK_α) Cr_2O_3 (образец № 7, Таблица 4).Приложение 4.8. Дифрактограмма (CoK_α) Cr_2O_3 (образец № 8, Таблица 4).Приложение 4.9. Дифрактограмма (CuK_α) Cr_2O_3 (образец № 9, Таблица 4).

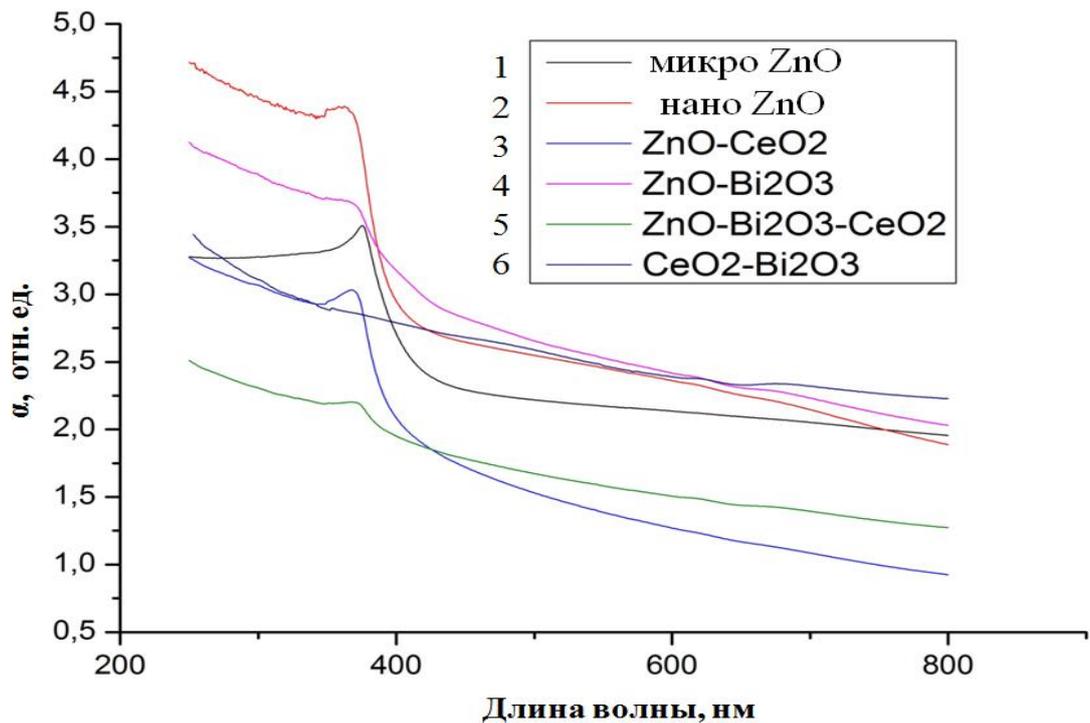
Приложение 5

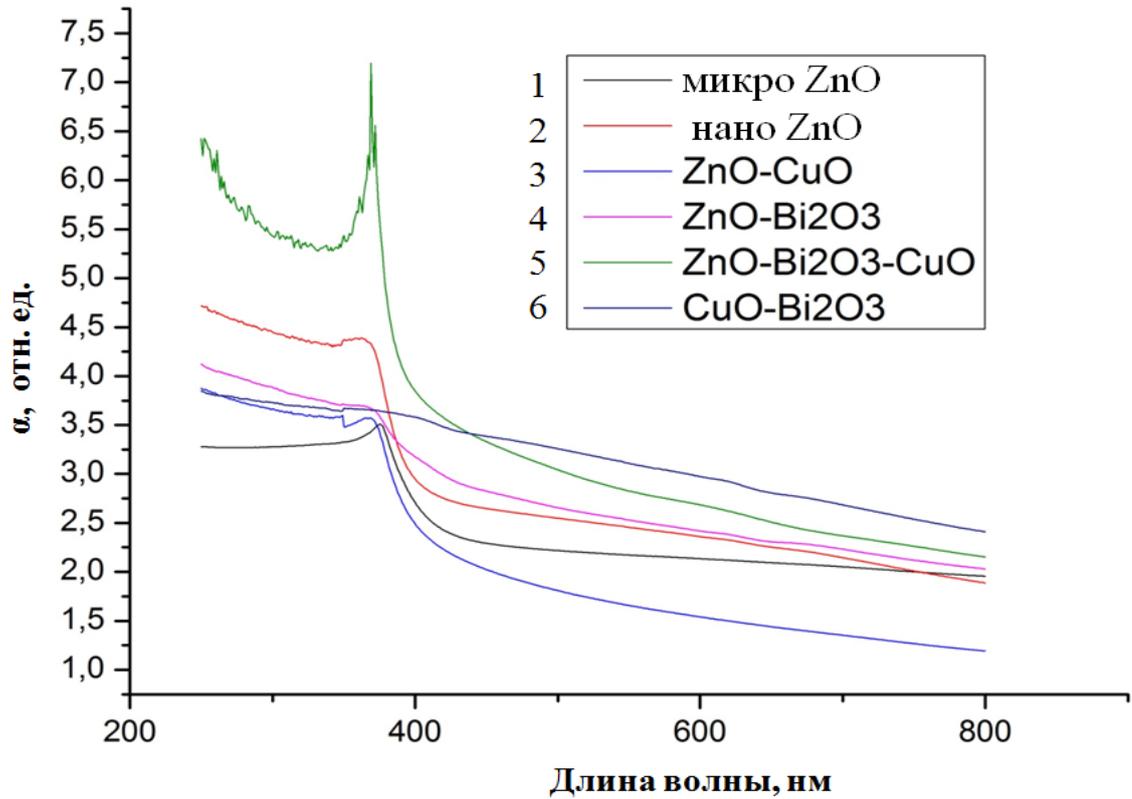
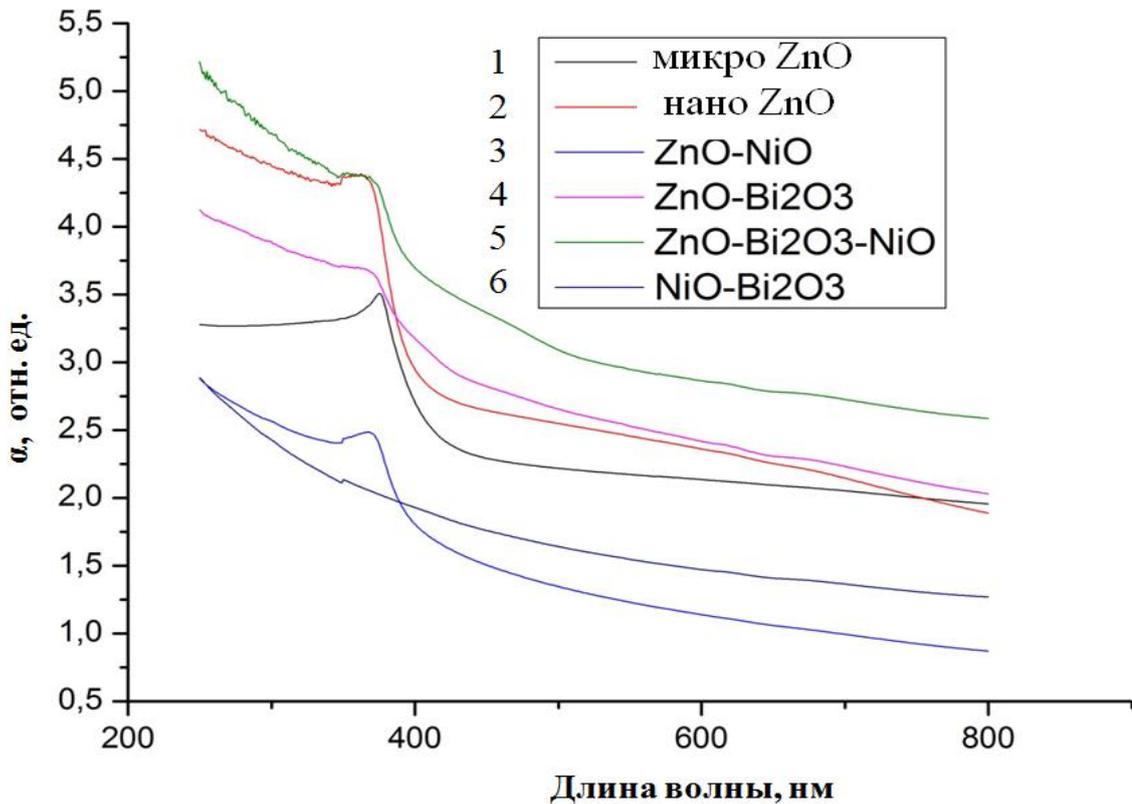
УФ-спектры поглощения синтезированных нанокomпозитов

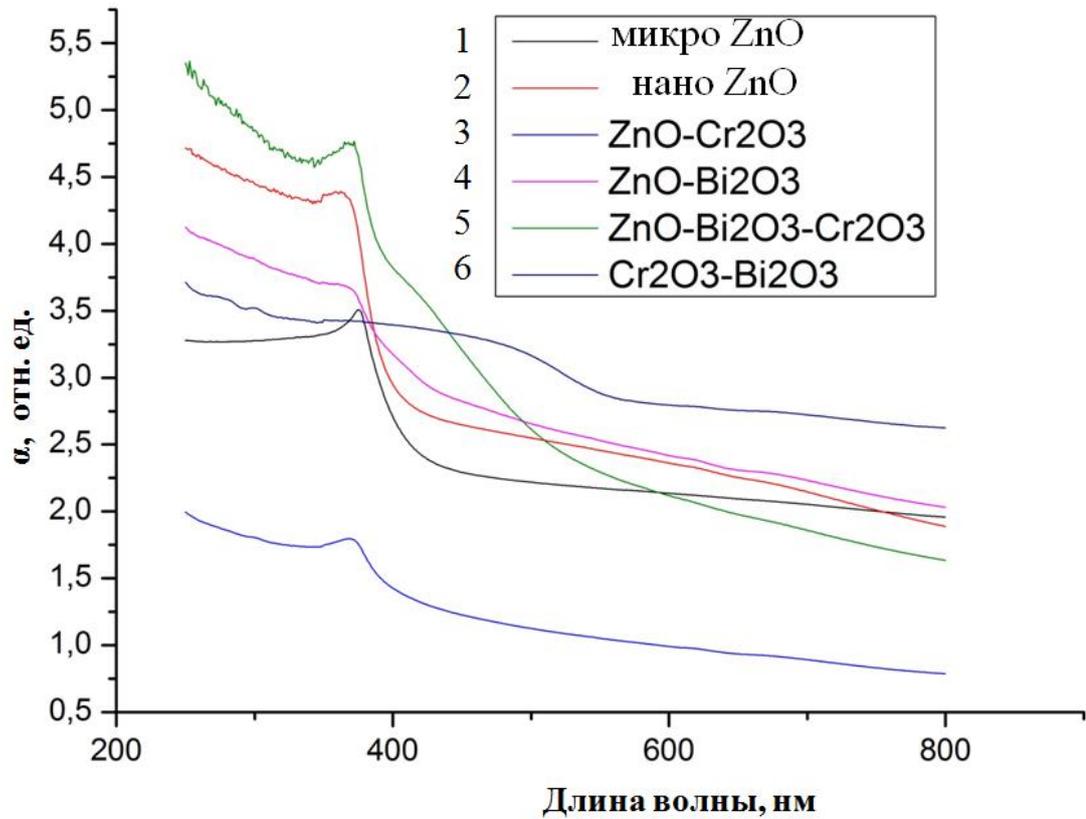
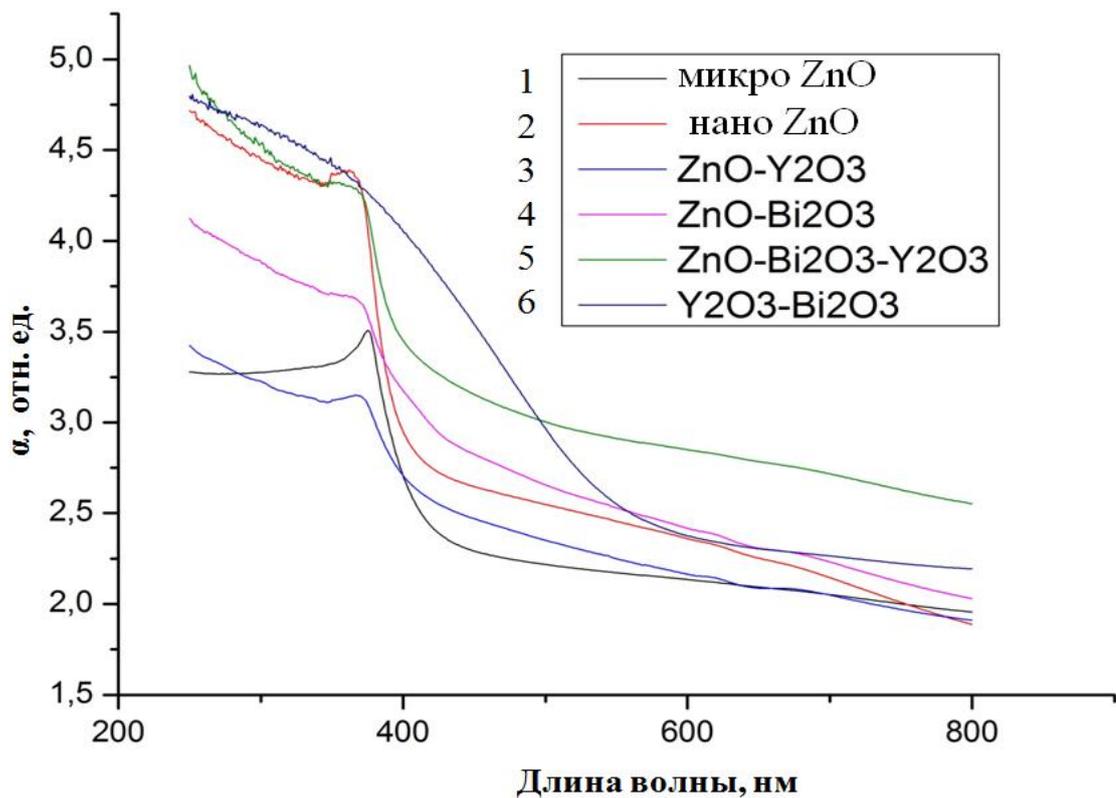
Приложение 5.1. УФ-спектр поглощения композитов на основе ZnO, Bi₂O₃, ZrO₂.



Приложение 5.2. УФ-спектр поглощения композитов на основе ZnO, Bi₂O₃, CeO₂



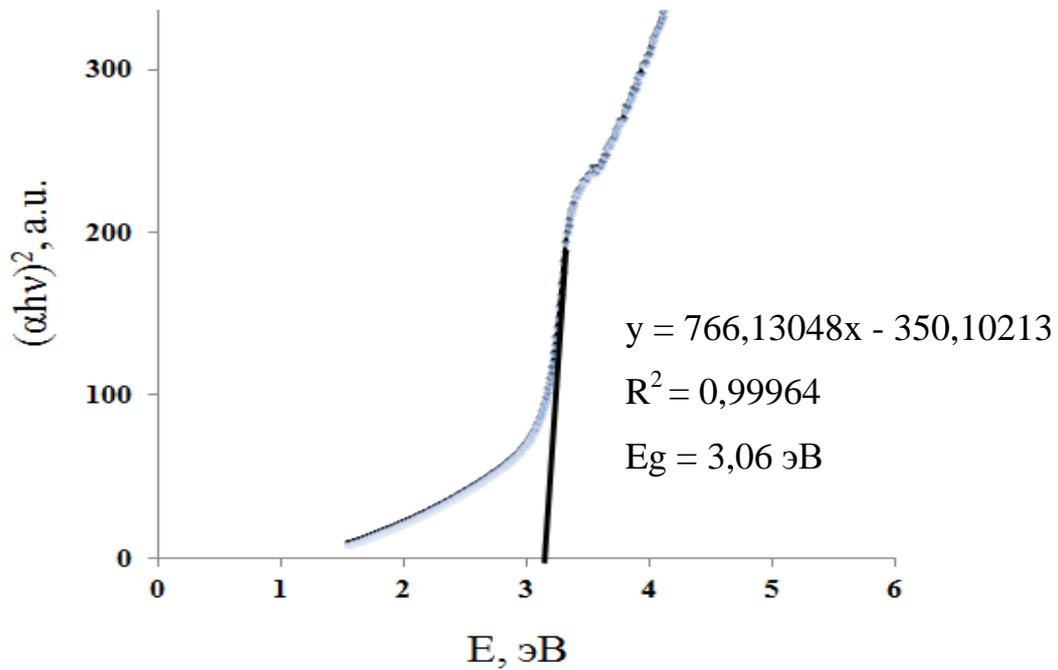
Приложение 5.3. УФ-спектры поглощения композитов на основе ZnO, Bi₂O₃, CuO.Приложение 5.4 УФ-спектры поглощения композитов на основе ZnO, Bi₂O₃, NiO

Приложение 5.5. УФ-спектр поглощения композитов на основе ZnO, Bi₂O₃, Cr₂O₃Приложение 5.6. УФ-спектр поглощения композитов на основе ZnO, Bi₂O₃, Y₂O₃

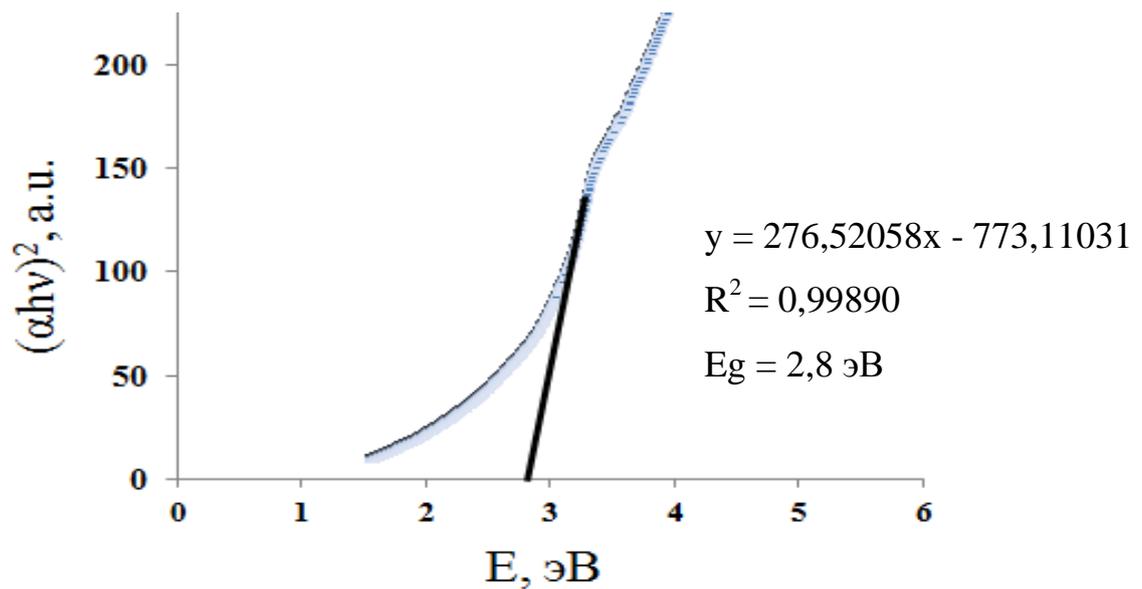
Приложение 6

Определение ширины запрещенной зоны по методу J.Тauc.

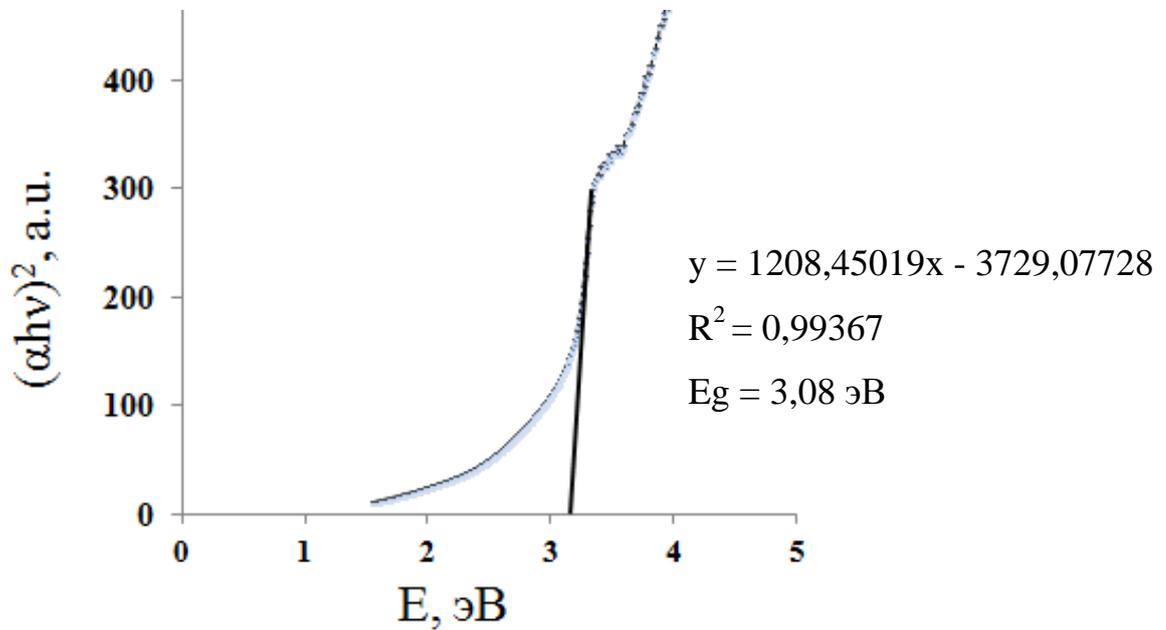
Приложение 6.1. Определение ширины запрещенной зоны порошка ZnO-нано.



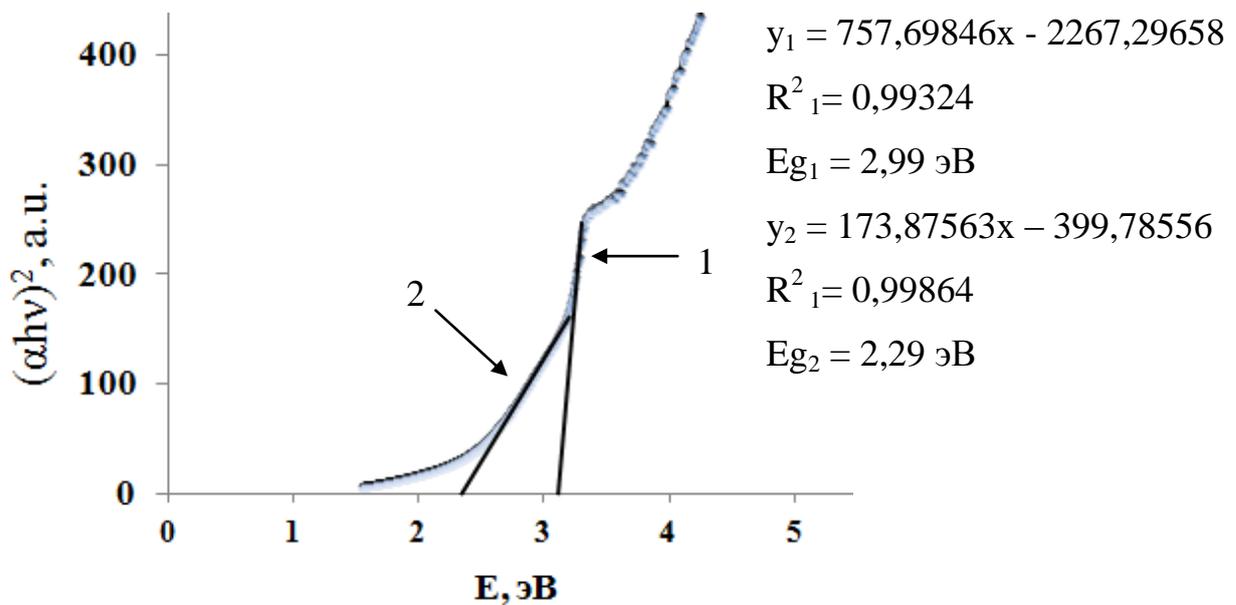
Приложение 6.2. Определение ширины запрещенной зоны ZnO в составе композита ZnO-Bi₂O₃.



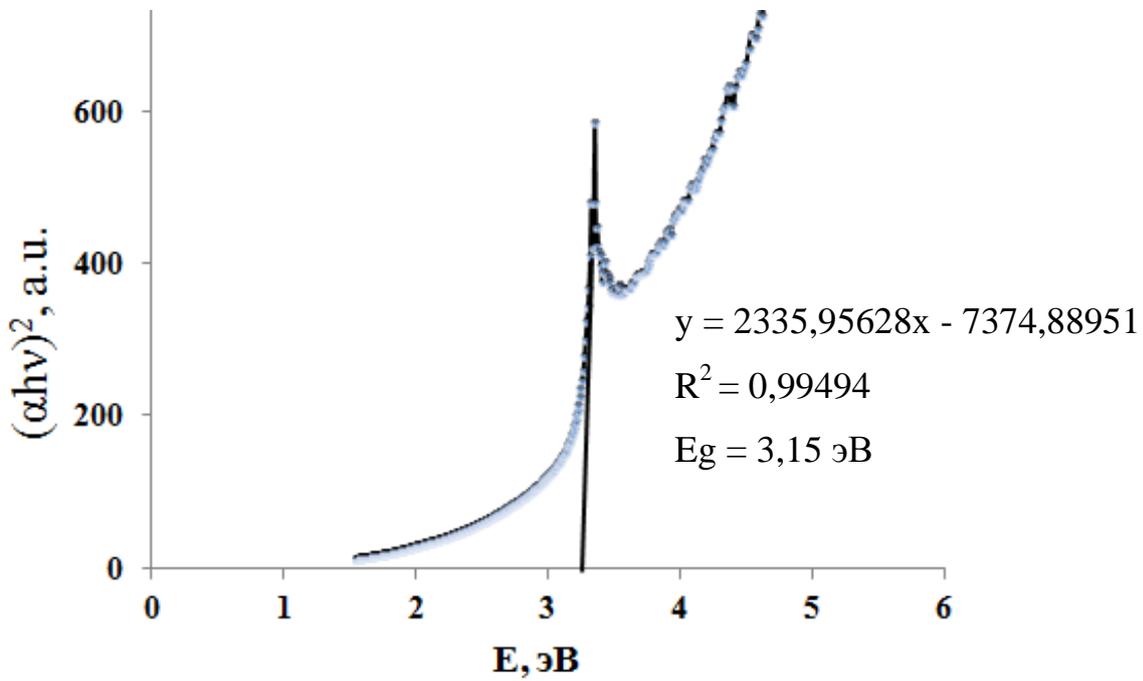
Приложение 6.3. Определение ширины запрещенной зоны ZnO в составе композита ZnO-Bi₂O₃-CeO₂



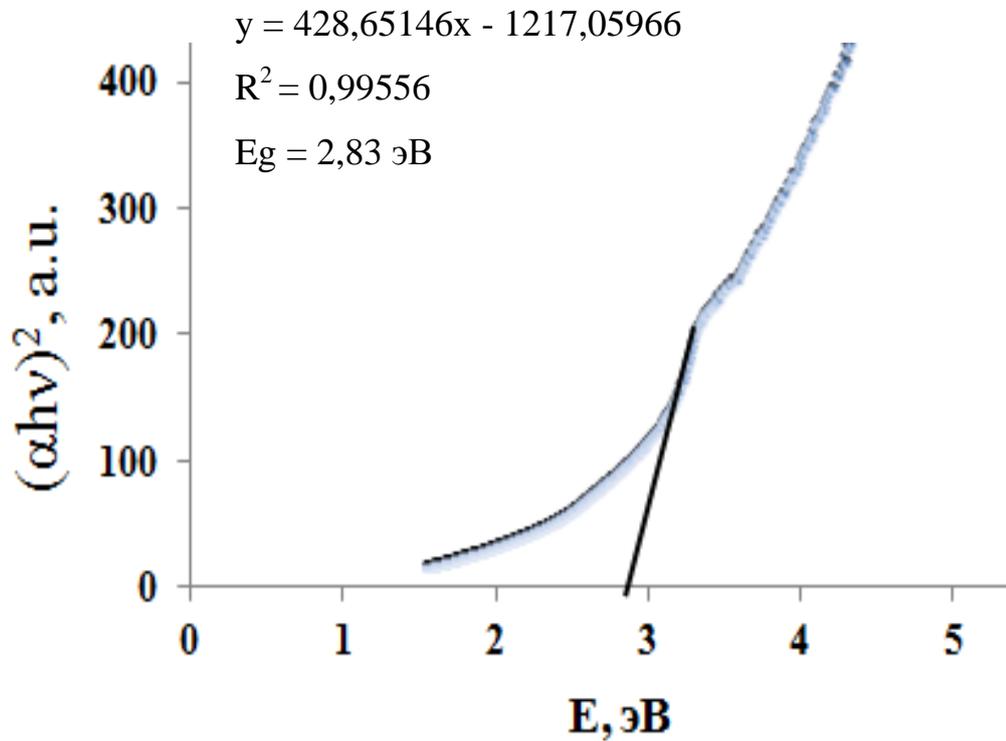
Приложение 6.4. Определение ширины запрещенной зоны ZnO в составе композита ZnO-Bi₂O₃-Cr₂O₃.



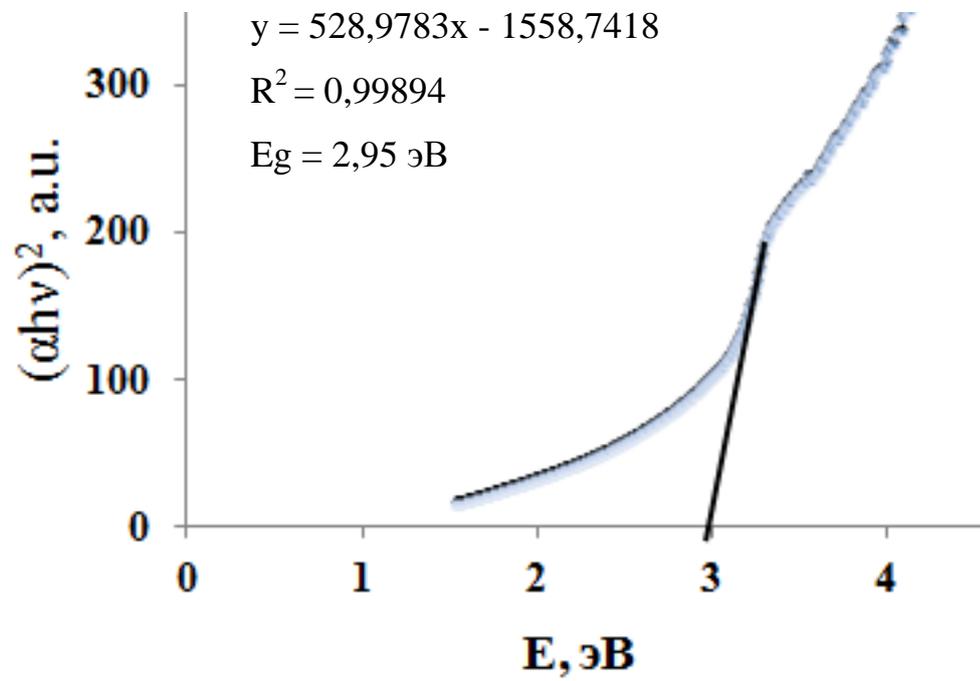
Приложение 6.5. Определение ширины запрещенной зоны ZnO в составе композита ZnO-Bi₂O₃-CuO.



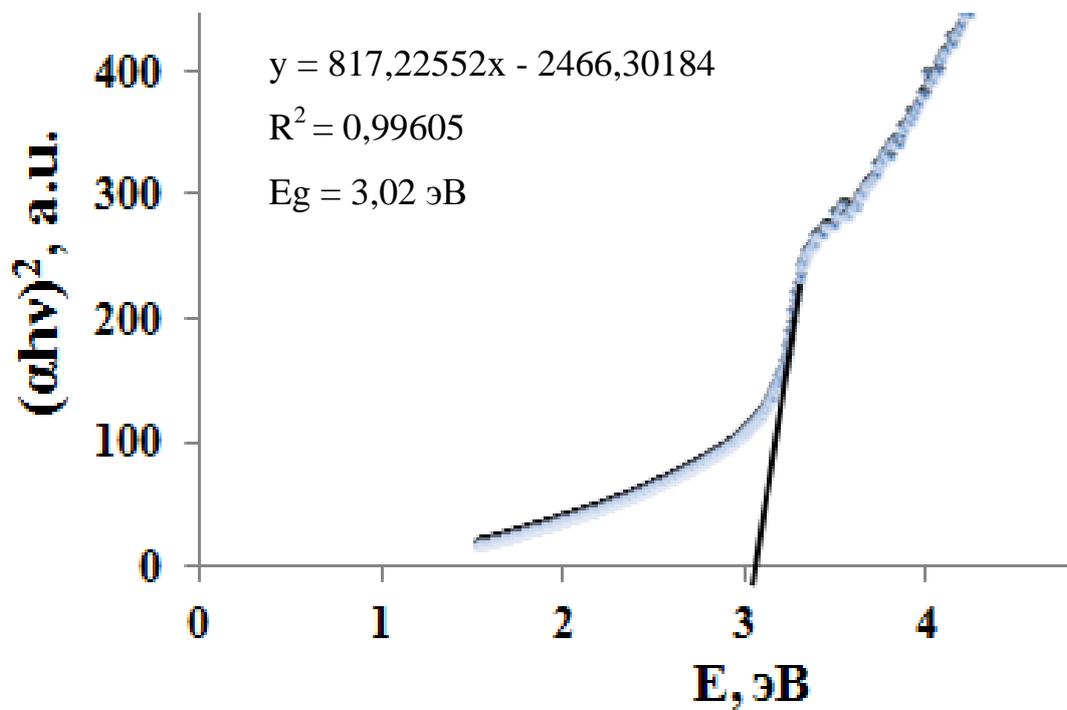
Приложение 6.6. Определение ширины запрещенной зоны ZnO в составе композита ZnO-Bi₂O₃-NiO.



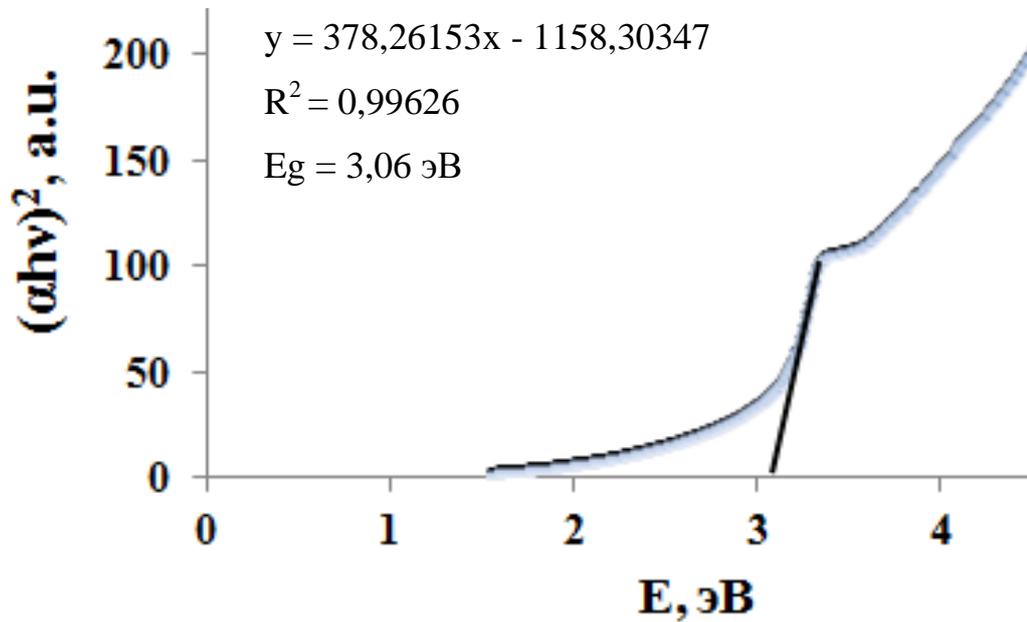
Приложение 6.7. Определение ширины запрещенной зоны ZnO в составе композита ZnO-Bi₂O₃-Y₂O₃



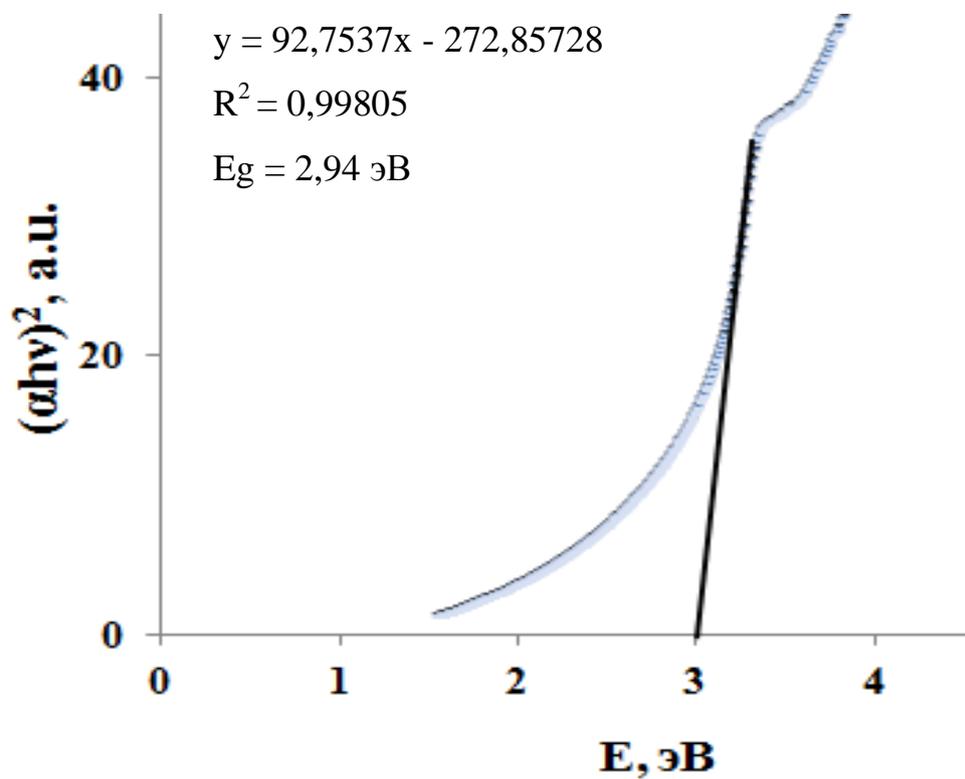
Приложение 6.8. Определение ширины запрещенной зоны ZnO в составе композита ZnO-Bi₂O₃-ZrO₂.



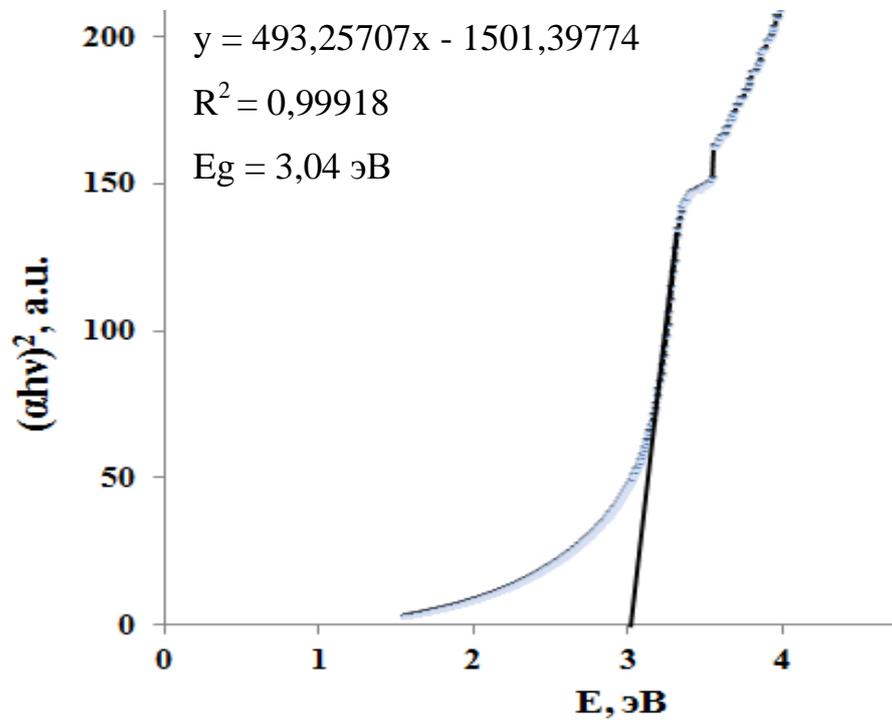
Приложение 6.9. Определение ширины запрещенной зоны ZnO в составе композита ZnO-CeO₂



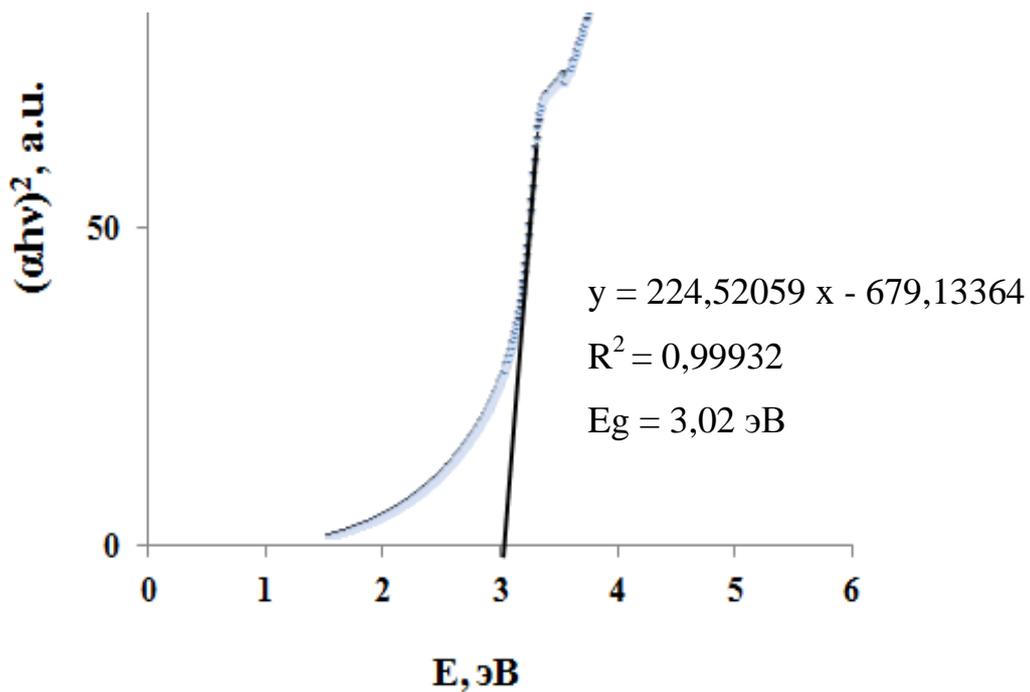
Приложение 6.10. Определение ширины запрещенной зоны ZnO в составе композита ZnO-Cr₂O₃.



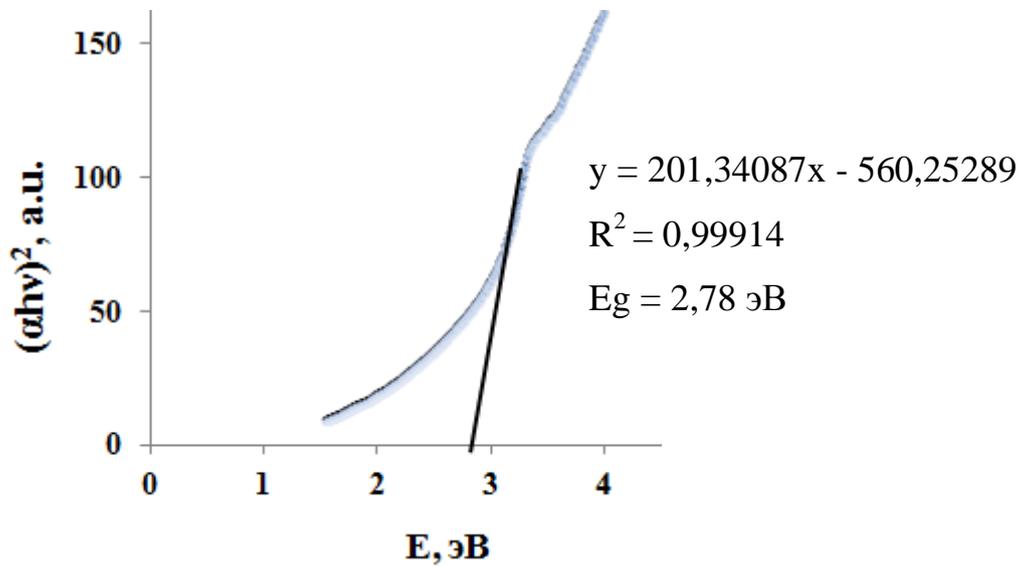
Приложение 6.11. Определение ширины запрещенной зоны ZnO в составе композита ZnO-CuO.



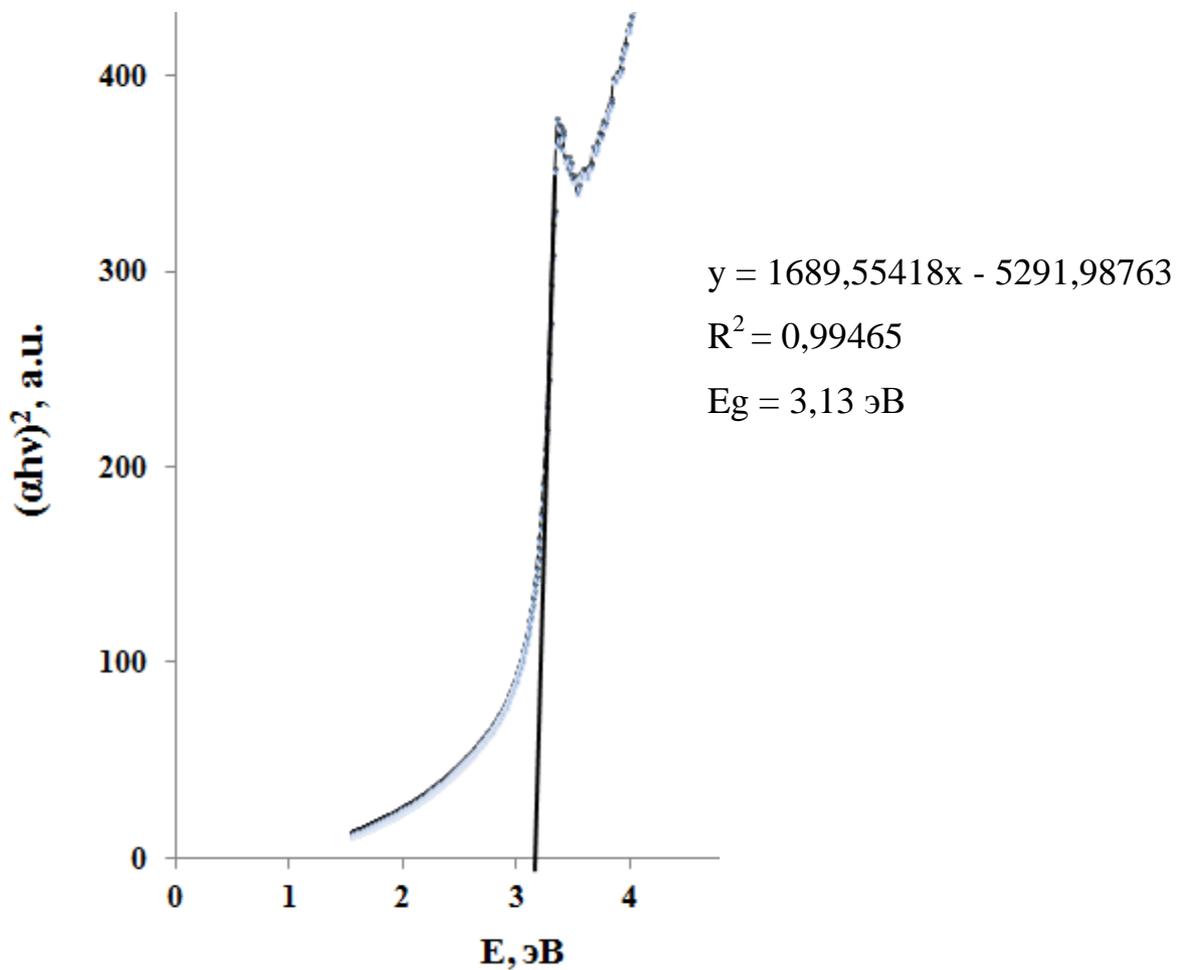
Приложение 6.12. Определение ширины запрещенной зоны ZnO в составе композита ZnO-NiO.



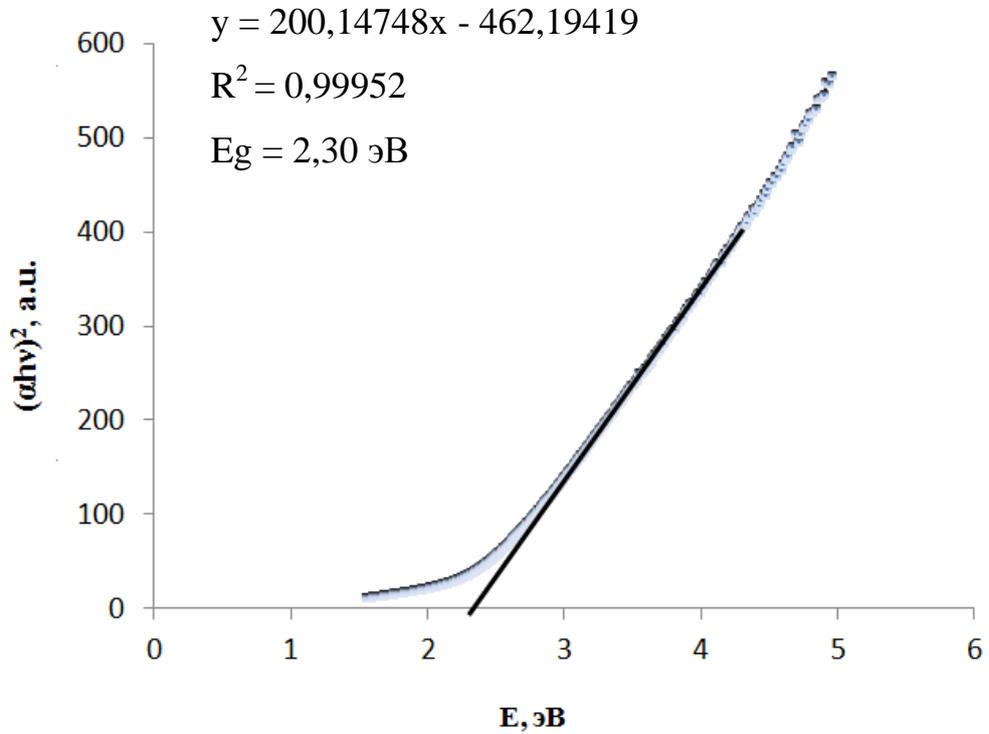
Приложение 6.13. Определение ширины запрещенной зоны ZnO в составе композита ZnO-Y₂O₃.



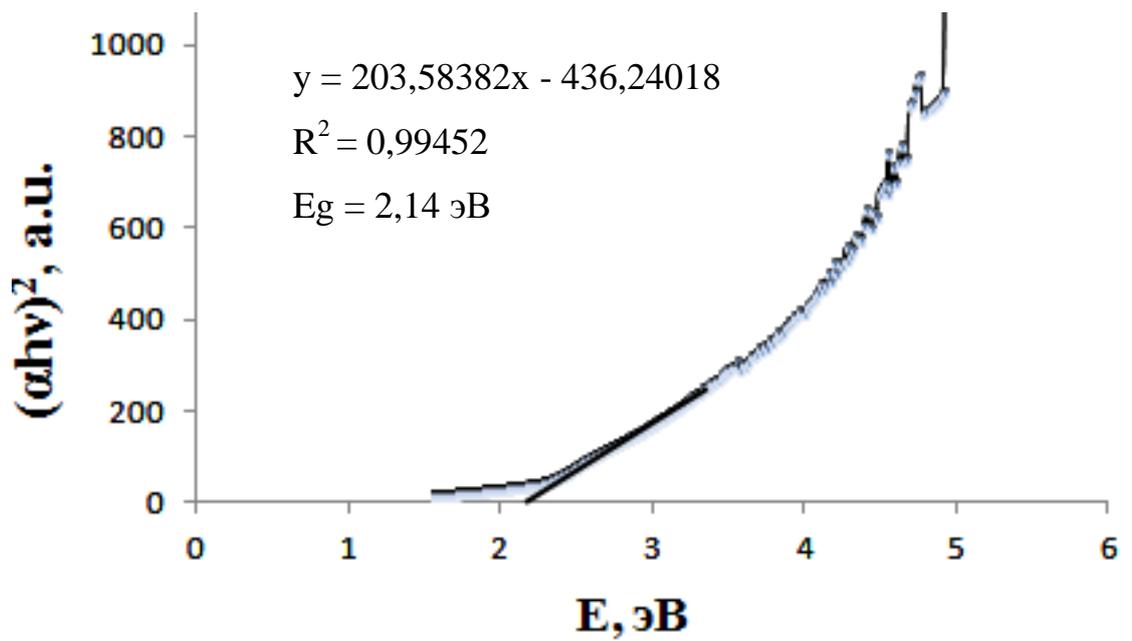
Приложение 6.14. Определение ширины запрещенной зоны ZnO в составе композита ZnO-ZrO₂



Приложение 6.15. Определение ширины запрещенной зоны ZnO в составе композита $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$.



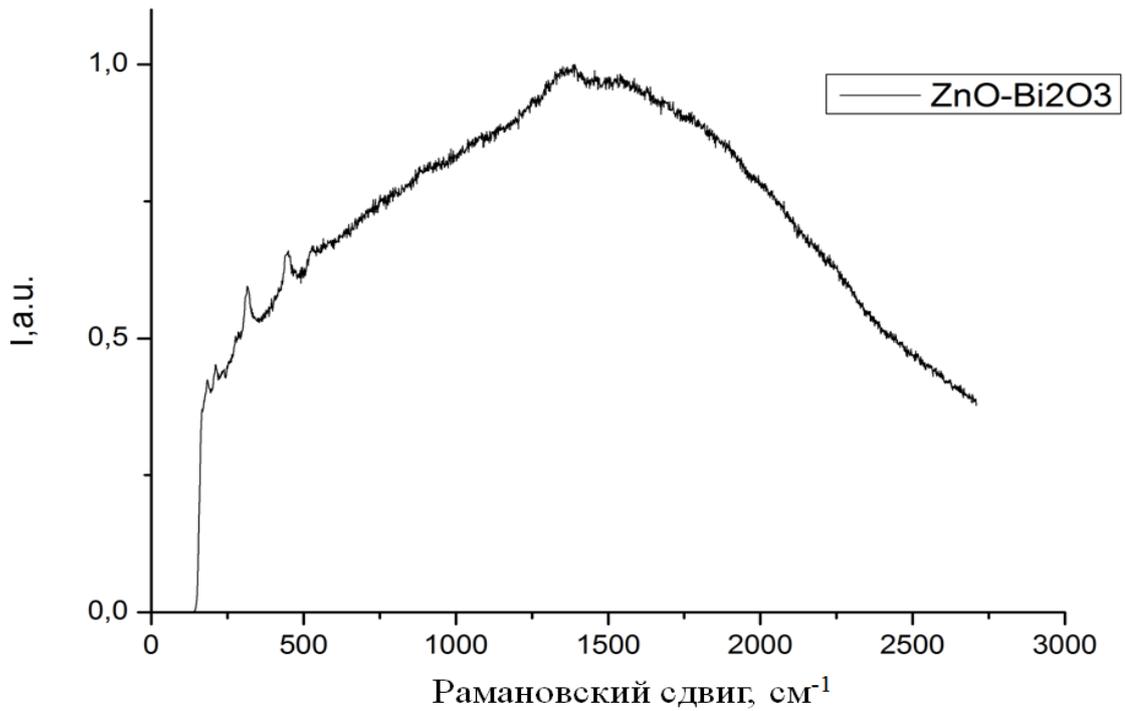
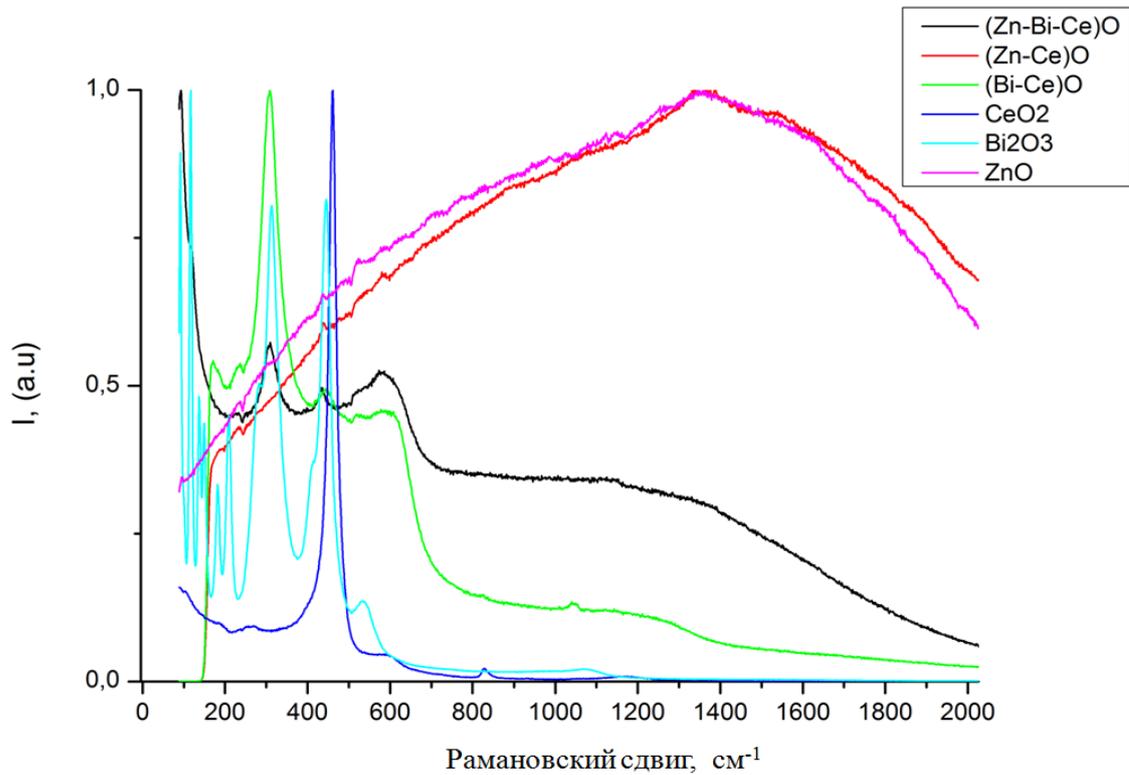
Приложение 6.16. Определение ширины запрещенной зоны ZnO в составе композита $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

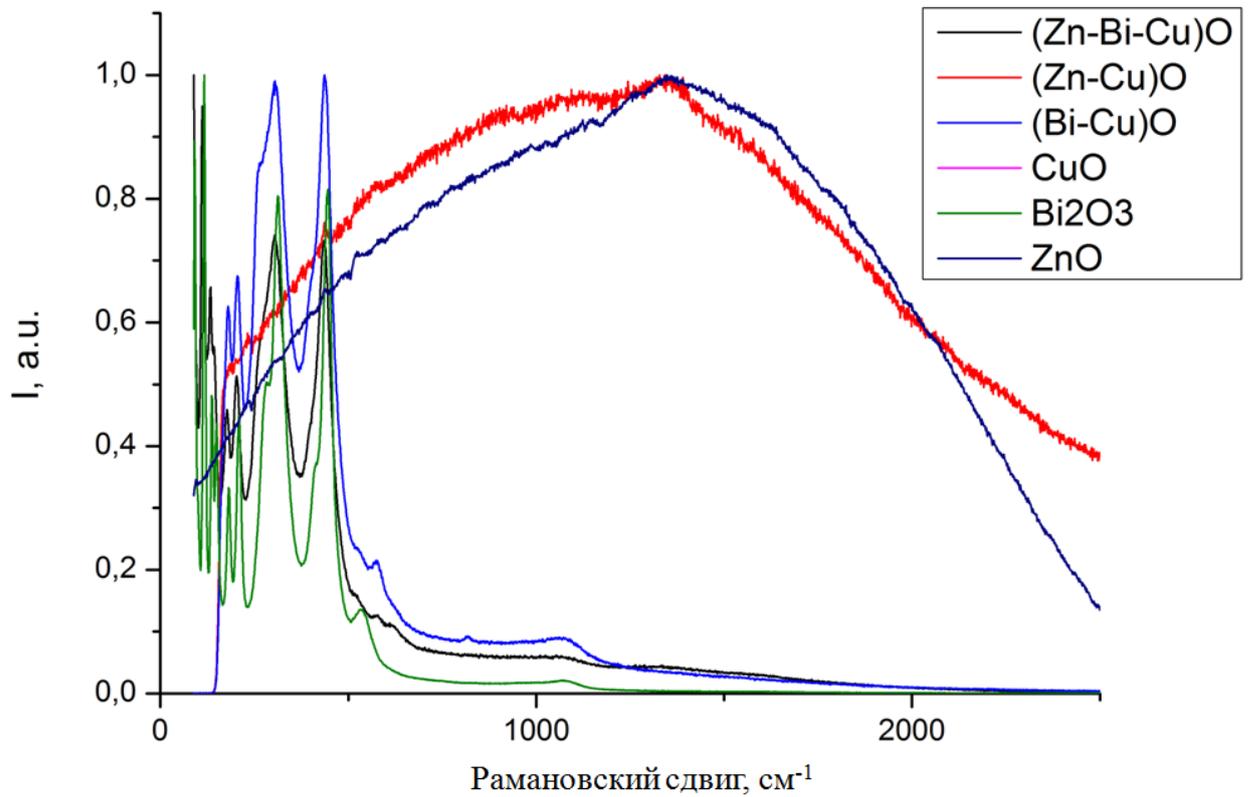
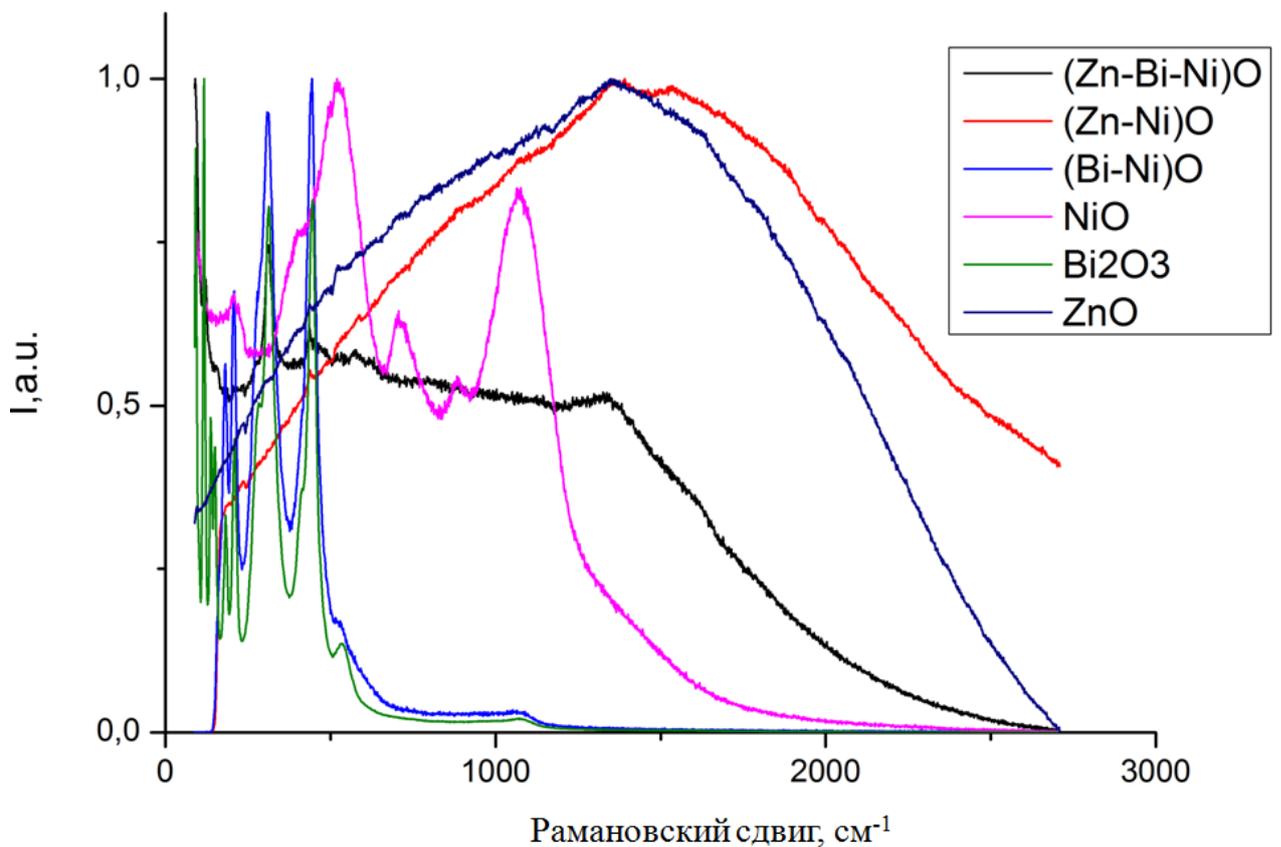


Приложение 7

КРС-спектры синтезированных композитов

Приложение 7.1. КРС-спектр нанопорошка ZnO.

Приложение 7.2. КРС-спектры композитов порошков на основе ZnO, Bi₂O₃, CeO₂.

Приложение 7.3. КРС-спектр композитов порошков на основе ZnO, Bi₂O₃, CuO.Приложение 7.4 КРС-спектры композитов порошков на основе ZnO, Bi₂O₃, NiO

Приложение 7.5. КРС-спектры композитов порошков на основе ZnO, Bi₂O₃, ZrO₂