

УДК 546.561-31

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ПЛЕНОК $\text{Cu}_2\text{O}$ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ В РАСТВОРЕ $\text{NaOH}$

© 2019 г. Д. С. Зимбовский<sup>1</sup>, Б. Р. Чурагулов<sup>1</sup>, А. Н. Баранов<sup>1</sup>. \*

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

\*e-mail: anb@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 05.10.2018 г.

После доработки 27.11.2018 г.

Принята к публикации 03.12.2018 г.

Гидротермальной обработкой медной подложки в водных растворах  $\text{NaOH}$  различной концентрации получены пленки состава  $\text{Cu}_2\text{O}$  на поверхности металлической меди и определены оптимальные параметры их формирования. Показано, что гидротермальная обработка медной пластины в 0.3 М растворе  $\text{NaOH}$ , насыщенном кислородом, при 180°C в течение 1 ч позволяет получать сплошные пленки  $\text{Cu}_2\text{O}$  максимальной толщины на поверхности металлической меди.

**Ключевые слова:** гидротермальный синтез, пленки  $\text{Cu}_2\text{O}$ , медная фольга

**DOI:** 10.1134/S0002337X19060174

### ВВЕДЕНИЕ

Среди оксидных полупроводниковых материалов одним из наиболее перспективных является оксид меди(I), который представляет собой полупроводник *p*-типа с шириной запрещенной зоны 2.0–2.2 эВ.  $\text{Cu}_2\text{O}$  в настоящее время рассматривают в качестве материала для газовых сенсоров, катализатора органического синтеза, дырочного слоя в современных солнечных элементах, а также как эффективный фотокатализатор разложения воды под действием солнечного света [1, 2].

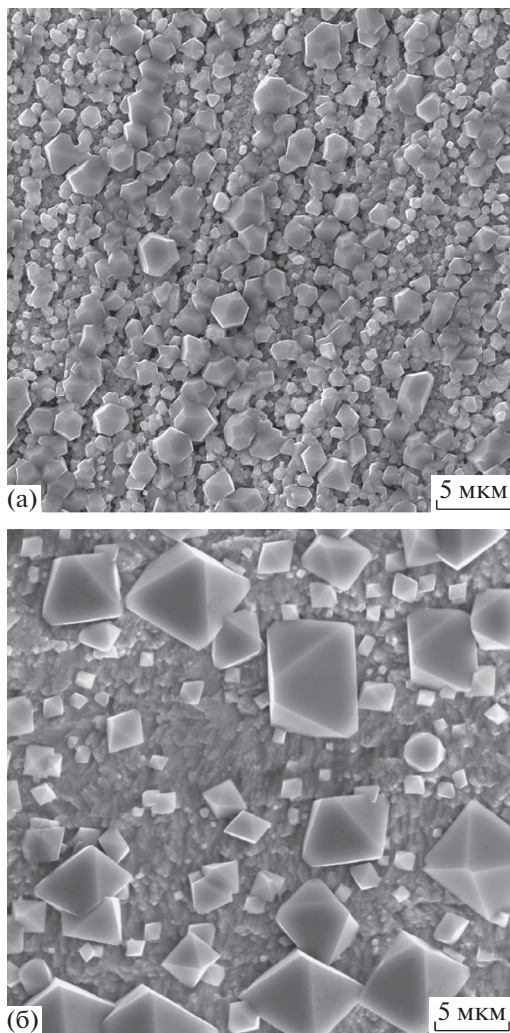
Пленка оксида меди(I), полученная непосредственно на поверхности металлической меди, обладает хорошим контактом с подложкой, что повышает эффективность разделения зарядов, генерируемых под действием света, и стимулирует процесс фотоэлектрохимического разложения воды. При использовании пленок  $\text{Cu}_2\text{O}$  в качестве фотокатализатора к ним предъявляются следующие требования: они должны обладать развитой поверхностью, быть равномерными по всей площади, иметь толщину более 1 мкм [3].

Пленки оксида меди(I) получают самыми разными способами: окислением металлической меди, восстановлением солей  $\text{Cu}^{2+}$  с помощью электроосаждения [4], спрей-пиролизом [5], растворными методами [6], включая гидротермальный [7, 8], химическим окислением с последующим термическим восстановлением [9] и т.д. Среди перечисленных методов можно отметить гидротермальный синтез, который позволяет путем ва-

рирования давления, температуры, продолжительности процесса и pH раствора получать хорошо закристаллизованный продукт с необходимыми составом и морфологией.

Например, в работе [7] осуществлялась гидротермальная обработка медной пластины в присутствии солей двухвалентной меди:  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ . В результате окислительно-восстановительного взаимодействия между ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и металлической медью на поверхности пластины образовывалась пленка состава  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Тип выбранного аниона влиял на морфологию получаемой пленки и, соответственно, на фотоактивность материала. Показано, что в случае применения хлорид-аниона образуются стержневидные структуры оксида меди(I), которые проявляют повышенную стабильность и фотокаталитическую активность. В работе [8] металлическую медь окисляли мягким окислителем, в качестве которого использовали оксид графена. Полученный композит, в состав которого входят восстановленный оксид графена, оксид меди(I) и металлическая медь, обладает повышенной устойчивостью к фотодеградации светопоглощающего слоя, однако непостоянство состава оксида графена может влиять на воспроизводимость данного метода.

В настоящей работе предложен гидротермальный метод получения пленок  $\text{Cu}_2\text{O}$  на поверхности медных пластин в растворе  $\text{NaOH}$  без добавления дополнительных окисляющих агентов. В качестве окислителя выступает кислород, при-



**Рис. 1.** Микрофотографии, полученные с помощью растрового электронного микроскопа: а — медная пластина после обработки в 0.3 М растворе NaOH, б — в 3 М растворе NaOH.

существующий непосредственно в растворе и в объеме газовой фазы гидротермальной ячейки.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза пленок  $\text{Cu}_2\text{O}$  на поверхности металлической меди в качестве подложки использовали медные пластины (марка М1, чистота 99.9%) с размерами  $10 \times 15 \times 0.5$  мм. Пластины предварительно очищали с использованием УЗ-ванн в течение 5 мин последовательно в следующих растворах: смеси изопропилового спирта и ацетона (1 : 1), 10%-ном растворе соляной кислоты, дистиллированной воде. Очищенные медные пластины закрепляли на фторопластовых подставках. Гидротермальный синтез проводили в растворах NaOH “ч. д. а.” с концентрациями от 0.05

до 3 моль/л (объем растворителя 35 мл) при температуре  $180^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, степень заполнения ячейки составляла 70%.

Фазовый состав полученных образцов исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). РФА проводили с помощью рентгеновского дифрактометра с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$ ). Спектры КР снимали с помощью КР-микроскопа Renishaw InVia с длиной волны лазера 514 нм (Ar, 20 мВт) и мощностью 50%. Снимки поверхности образцов получали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Supra 50 VP (LEO).

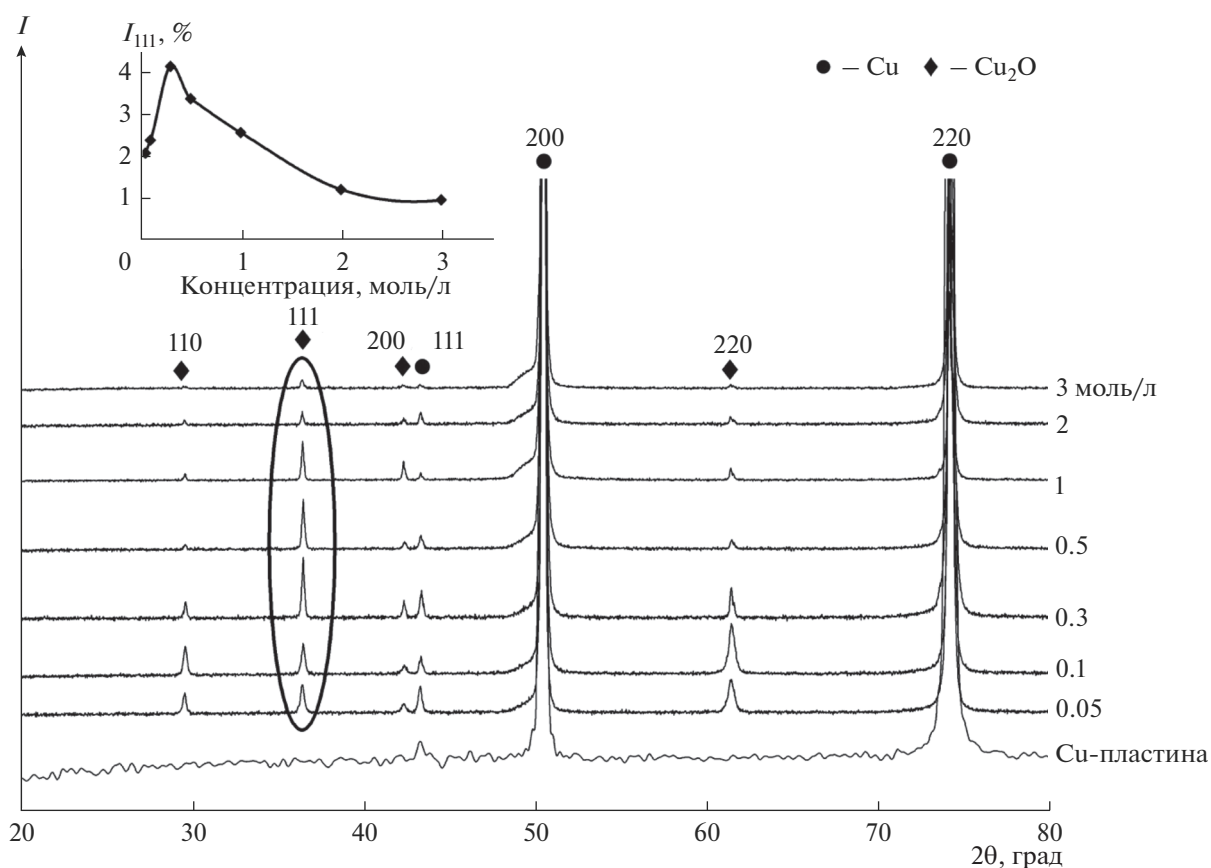
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На изображениях РЭМ (рис. 1) видно, что после гидротермальной обработки медной пластины в растворе NaOH поверхность подложки покрывается пленкой, состоящей из кристаллов в форме различных полиэдров, средний размер которых увеличивался с ростом концентрации раствора в результате процесса рекристаллизации от 1.5 (0.05 М) до 4 мкм (3 М) [10].

На рентгенограммах полученных образцов (рис. 2) присутствуют максимумы металлической меди (карточка JCPDS № 4-836), которые относятся к материалу подложки, а также максимумы кубической фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$  (карточка JCPDS № 78-2076). Интенсивности пиков фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$  увеличиваются с повышением концентрации NaOH от 0.05 до 0.3 М, достигая максимального значения, и далее уменьшаются при концентрациях от 0.5 до 3 М (см. вставку на рис. 2).

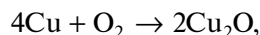
Метод КР-спектроскопии более чувствителен к небольшим количествам компонентов и позволяет детектировать примесные компоненты в образце, которые не удается определить РФА. Полученные спектры КР (рис. 3) содержат максимумы, соответствующие фоновым модам  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Данные максимумы соответствуют КР-фононной моде  $2\Gamma_2^-$  ( $218 \text{ см}^{-1}$ ), а также дипольным фононам  $\Gamma_{15}^{-(1)}$  ( $150 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\Gamma_{15}^{-(2)}$  ( $630 \text{ см}^{-1}$ ), где  $\Gamma_{15}^{-(2)}$  является главной ионной модой кристалла. Пик при  $413 \text{ см}^{-1}$  связан с мультифононными процессами. Также на спектрах КР можно выделить максимум, соответствующий фононной моде  $A_g$  фазы CuO, но его интенсивность находится на уровне фона [11].

Согласно данным [12, 13], в процессе гидротермальной обработки металлической меди протекает несколько параллельных процессов:

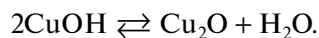
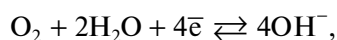
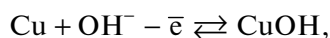
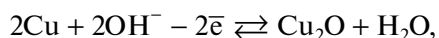


**Рис. 2.** Рентгенограммы образцов, полученных после гидротермальной обработки медных пластин в растворах NaOH различной концентрации; на вставке — зависимость интенсивности пика 111 фазы Cu<sub>2</sub>O от концентрации раствора щелочи.

окисления металлической меди кислородом



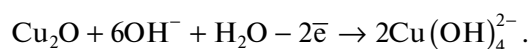
окисления-восстановления с участием гидроксид анионов



Из вышеприведенных уравнений видно, что количество образующейся фазы Cu<sub>2</sub>O зависит как от содержания кислорода в системе, так и от концентрации гидроксида натрия.

При синтезе образцов в растворах NaOH различной концентрации получена нелинейная зависимость количества образующейся фазы оксида меди(I) от концентрации щелочи, что связано с двумя конкурирующими процессами: ростом и растворением образовавшейся пленки. Количество фазы Cu<sub>2</sub>O увеличивается с ростом концен-

трации щелочи до 0.3 М. Дальнейшее увеличение концентрации NaOH приводит к уменьшению количества оксида вследствие образования растворимого комплекса Cu(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> [14]



Для подтверждения того, что окисляющим агентом в системе выступает растворенный кислород, были проведены опыты с двумя растворами 0.3 М NaOH. Через первый раствор пропускали в течение 30 мин ток кислорода, через второй — ток азота. Обнаружено, что во втором случае образуются только следовые количества оксидного слоя, а в первом случае с увеличением содержания кислорода в растворе NaOH увеличивается количество фазы оксида меди(I) на поверхности.

По микрофотографиям РЭМ (для образца, полученного в 0.3 М р-ре NaOH) было оценено количество образовавшегося оксида меди(I) ( $13 \times 10^{-6}$  моль) и сопоставлено со средним содержанием кислорода в ячейке, которое, согласно [15],

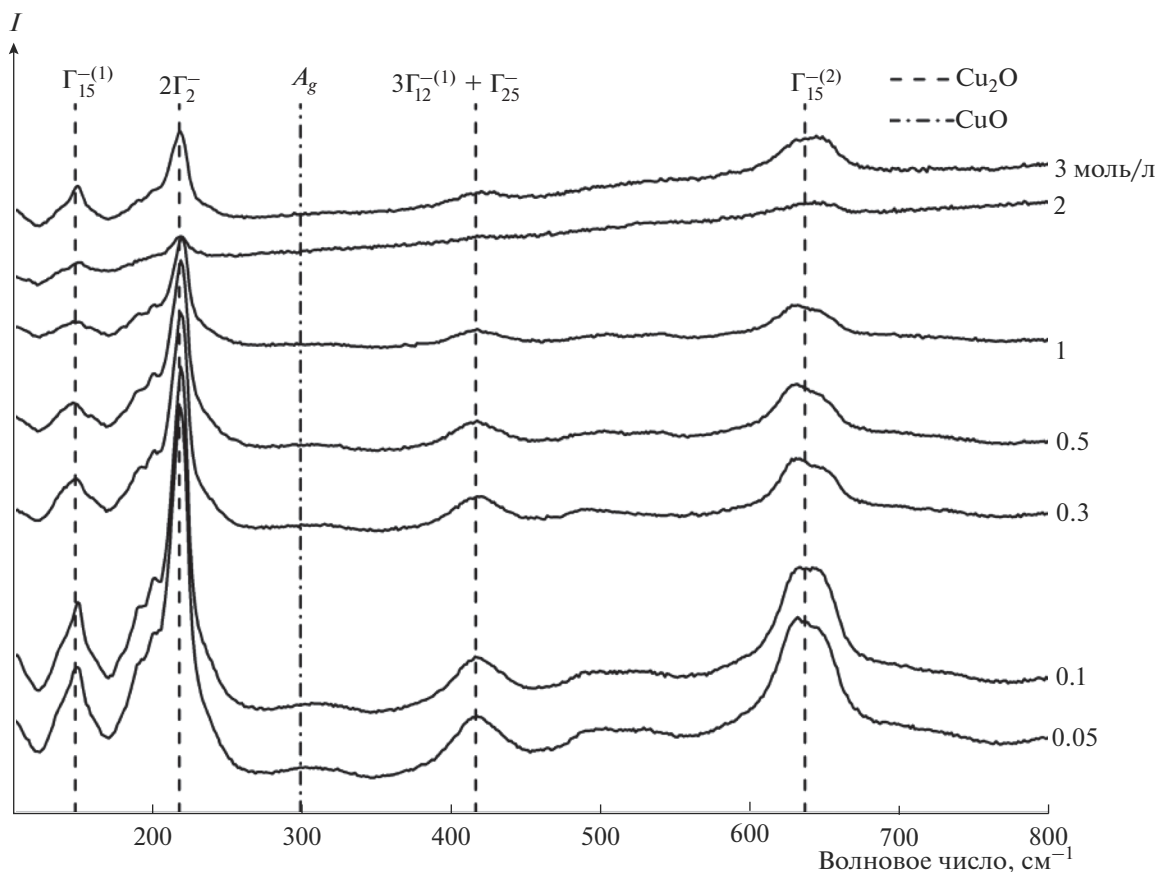


Рис. 3. Спектры КР образцов, полученных после гидротермальной обработки медных пластин в растворах NaOH различной концентрации.

приблизительно составляло  $8 \times 10^{-6}$  моль. Таким образом, толщина пленки может варьироваться в зависимости от растворенного или находящегося над водным раствором в гидротермальной ячейке количества кислорода.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что гидротермальная обработка медной пластины в растворе NaOH позволяет получать прочные и сплошные пленки  $\text{Cu}_2\text{O}$  на поверхности металлической меди. Наибольшее содержание фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$  на поверхности подложки достигается обработкой медной фольги при  $180^\circ\text{C}$  в течение 1 ч в 0.3 М растворе NaOH, насыщенном кислородом. При указанных параметрах синтеза образуются частицы в форме полиэдров со средним размером 2 мкм.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00488).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saraswat S.K., Rodene D.D., Gupta R.B. Recent Advancements in Semiconductor Materials for Photoelectrochemical Water Splitting for Hydrogen Production Using Visible Light // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 89. P. 228–248.
2. Gavrilov A.I., Balakhonov S.V., Gavrilova D.Yu., Churagulov B.R., Goodilin E.A. Hydrothermal Synthesis of Sodium and Potassium Titanates and Their Photocatalytic Properties in Water and Methanol / Water Splitting // *Dokl. Chem.* 2014. V. 455. № 1–2. P. 58–61.
3. Luo J., Steier L., Son M.K., Schreier M., Mayer M.T., Grätzel M.  $\text{Cu}_2\text{O}$  Nanowire Photocathodes for Efficient and Durable Solar Water Splitting // *Nano Lett.* 2016. V. 16. № 3. P. 1848–1857.
4. Xi Q., Liu L., Gao G., Yang W., Zhou H., Wu C., Zhao Y., Wang L., Xu J. Shape Evolution of  $\text{Cu}_2\text{O}$  Crystals Prepared by Surfactant-Free Electrodeposition // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. № 7. P. 332–335.
5. Niu L., Kang Z. Spray Deposition Process to Fabricate  $\text{Cu}_2\text{O}$  Superhydrophobic Surfaces on Brass Mesh for Efficient Oil-Water Separation // *Mater. Lett.* 2018. V. 210. P. 97–100.
6. Ho J.Y., Huang M.H. Synthesis of Submicrometer-Sized  $\text{Cu}_2\text{O}$  Crystals with Morphological Evolution from Cubic to Hexapod Structures and Their Compar-

- ative Photocatalytic Activity // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. № 32. P. 14159–14164.
7. Pan L., Zou J.J., Zhang T., Wang S., Li Z., Wang L., Zhang X. Cu<sub>2</sub>O Film via Hydrothermal Redox Approach: Morphology and Photocatalytic Performance // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. № 30. P. 16335–16343.
  8. Dong X., Wang K., Zhao C., Qian X., Chen S., Li Z., Liu H., Dou S. Direct Synthesis of RGO/Cu<sub>2</sub>O Composite Films on Cu Foil for Supercapacitors // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 586. P. 745–753.
  9. Зимбовский Д.С., Чурагулов Б.Р. Пленки Cu<sub>2</sub>O и CuO, полученные методами химического и анодного окисления на поверхности медной фольги // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. № 7. С. 694–702.
  10. Byrappa K., Masahiro Y. Handbook of Hydrothermal Technology. New Jersey: Noyes Publications, 2001. 870 p.
  11. Deng Y., Handoko A.D., Du Y., Xi S., Yeo B.S. In Situ Raman Spectroscopy of Copper and Copper Oxide Surfaces during Electrochemical Oxygen Evolution Reaction: Identification of Cu<sup>III</sup> Oxides as Catalytically Active Species // *ACS Catal.* 2016. V. 6. № 4. P. 2473–2481.
  12. Ganzha S.V., Maksimova S.N., Grushevskaya S.N., Vvedenskii A.V. Formation of Oxides on Copper in Alkaline Solution and Their Photoelectrochemical Properties // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2011. V. 47. № 2. P. 191–202.
  13. Vvedenskii A.V., Grushevskaya S.N., Ganzha S.V., Eliseev D. Copper Oxides: Kinetics of Formation and Semiconducting Properties. Part I. Polycrystalline Copper and Copper-Gold Alloys // *J. Solid State Electrochem.* 2014. V. 18. № 10. P. 2755–2770.
  14. Giri S.D., Sarkar A. Electrochemical Study of Bulk and Monolayer Copper in Alkaline Solution // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. № 3. P. 252–259.
  15. Массовая концентрация растворенного кислорода в водах. Методика выполнения измерений йодометрическим методом: РД 52.24.419-2005: утв. заместителем руководителя Росгидромета 15.06.2005: введ. в действие с 01.07.05.