УДК 544.723.52

# ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ФИКСАЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА ПОРОШКАХ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНИЧЕСКИМ РАЗМОЛОМ

© 2021 г. И. А. Пронин<sup>1,</sup> \*, Н. Д. Якушова<sup>1</sup>, И. А. Аверин<sup>1</sup>, А. А. Карманов<sup>1</sup>, А. С. Комолов<sup>2</sup>, М. М. Сычев<sup>3</sup>, В. А. Мошников<sup>4</sup>, Е. И. Теруков<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Пензенский государственный университет, ул. Красная, 40, корп. 8, Пенза, 440026 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7—9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

5 Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

\*e-mail: pronin\_i90@mail.ru Поступила в редакцию 11.03.2021 г. После доработки 24.06.2021 г.

Принята к публикации 25.06.2021 г.

На основе данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновского фазового анализа порошков оксида цинка, синтезированных механическим размолом в аттриторе, установлены закономерности химической фиксации углекислого газа на поверхности образцов. Полученные результаты могут быть использованы при изготовлении сенсоров углекислого газа, а также катализаторов и фотокатализаторов с улучшенными параметрами и характеристиками. Установлено, что образцы, диспергированные в течение 3 ч, проявляют самое интенсивное взаимодействие с атмосферным углекислым газом и имеют максимальную долю углерода, хемосорбированного в карбонатоподобной форме.

**Ключевые слова:** углекислый газ, оксид цинка, аттритор, механический размол, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X21110105

#### введение

Химическая фиксация углекислого газа на поверхности полупроводниковых оксидных материалов – одна из важнейших проблем для современных сенсорики, катализа и фотокатализа. Реакции такого типа имеют потенциал использования в датчиках  $CO_2$  [1, 2], приборах контроля уровня вакуума [3, 4], конверсии углекислого газа в метанол и другие органические соединения [5, 6], а также могут лежать в основе стратегии по снижению уровня парниковых газов в атмосфере [7]. Имеющиеся литературные данные позволяют говорить о том, что структура поверхностных групп хемосорбированных частиц СО2 вносит решающий вклад как в сенсорные, так и в каталитические свойства полупроводникового оксида металла [8, 9]. Например, в работе [10] показано, что фиксация углекислого газа на поверхности оксида цинка в

виде карбонатной группы, содержащей три кислородных атома (подробно описано в [8]), способствует существенному росту эффективности фотовосстановления СО2 за счет образования основного карбоната цинка Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, являющегося активным интермедиатом фотокаталитического процесса. В статье [11] также показано, что эффективность процесса гидрирования углекислого газа до метанола на нанокомпозитах Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> существенно возрастает при химической фиксации углерода на оксиде цинка в виде карбонатной группы. В работе [1] показан механизм хеморезистивного отклика пленок оксида цинка со структурой нанохлопьев на молекулы углекислого газа. Его сущность заключается в химической адсорбции СО2 на основный центр типа Льюиса (кислород в дефиците окружающих катионов цинка) с образованием карбонатной



Рис. 1. Дифрактограммы порошков ZnO.

группы и вакансии в подрешетке кислорода, которая впоследствии двукратно заряжается, передавая электроны в зону проводимости полупроводника. Таким образом, в зависимости от целевых применений полупроводниковых оксидов металлов имеются предпочтительные формы химически фиксированного диоксида углерода совместно с определенными доминирующими льюисовскими и/или брёнстедовскими центрами на поверхности. Поэтому для масштабного технического использования оксидных полупроводников для фиксации углекислого газа необходима разработка простых и недорогих технологических приемов одновременного управления как кислотно-основными и донорно-акцепторными свойствами материала, так и формами химически адсорбированного СО<sub>2</sub>.

Механический размол — один из простых способов управления поверхностными свойствами порошков, при котором тип и концентрация адсорбционных центров часто являются немонотонной, а зачастую и периодической функцией времени диспергирования [12, 13].

Целью работы явилось исследование особенностей химической фиксации углекислого газа на порошках оксида цинка в зависимости от времени его размола в аттриторе. В результате показано, что существует оптимальное время размола, при котором доля диоксида углерода, которая будет фиксироваться на поверхности оксида цинка в карбонатоподобной форме, будет максимальной. При этом адсорбция CO<sub>2</sub> проводилась на порошки ZnO при выдержке на воздухе в течение 24 ч при комнатной температуре. Выбор температуры обусловлен тем, что очень часто каталитические и фотокаталитические процессы протекают без дополнительного подогрева, а сенсоры CO<sub>2</sub>, работающие при комнатной температуре, предпочтительный тип данных приборов [14].

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки оксида цинка были синтезированы размолом в аттриторе (Union Process HD/01) коммерческого реактива ZnO ("ч. д. а." "Вектон") в диапазоне времени 0—5 ч с шагом 30 мин. Размол происходил при скорости вращения вала 400 об./мин, мелющие тела — шарики оксида циркония диаметром 3 мм. Более подробно с методикой синтеза можно ознакомиться в работе [15]. Кристаллическая структура порошков была исследована на автоматическом рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М ("Буревестник", Россия) с использованием Со $K_{\alpha}$ -излучения в диапазоне 35° < 20 < 85°.

Химический состав поверхности полученных образцов был исследован с помощью рентгеновской фотоэлектронной (**РФЭ**) спектроскопии. Измерение РФЭ-спектров проводилось в сверхвысоковакуумных условиях (~10<sup>-7</sup> Па) на комплексном фотоэлектронном спектрометре Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc.) с энергией фотонов Al $K_{\alpha}$  = 1486 эВ. Обработка полученных данных проводилась с использованием программного обеспечения CasaXPS Version 2.3.24, вычитание фоновой линии – по алгоритму Ширли [16].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы исходного порошка, а также порошков, размолотых в течение 1, 3 и 5 ч, представлены на рис. 1.

Их анализ показывает, что как исходные, так и диспергированные порошки имеют гексагональную кристаллическую структуру типа вюрцита. По мере увеличения продолжительности механического размола уширение каждого из рефлексов возрастает, а интенсивность падает, что указывает на аморфизацию порошков. В табл. 1 представлены размеры нанокристаллитов порошков, рассчитанные по формуле Шерера. Установлено, что в течение 5 ч размола размер нанокристаллитов уменьшился с 37.4 до 20.9 нм по практически линейному закону.

Анализ литературных данных показывает, что углерод может существовать на поверхности оксида цинка в различных формах, химический сдвиг которых на РФЭ-спектрах слабо зависит от поверхности металлооксида, а определяется в ос-

новном конфигурацией окружающих атомов, входящих в группировку [8]. На рис. 2 представлены спектры C1s, полученные для образца исходного ZnO, а также для порошков, время размола которых составило 1, 3 и 5 ч. Деконволюция спектров позволяет выделить три основных формы углерода, содержащихся на поверхности. Первая форма (I) с наименьшей энергией связи 285.0 эВ соответствует С-С-связям естественных углеводородных соединений (в работе она принята за реперную); вторая форма (II) с энергией связи ~286.5 эВ относится к поверхностным группам С-ОН и СН, О, представляющим собой фрагменты органических загрязнителей; третью форму (III) с энергией связи ~289.3 эВ относят к карбонатоподобным атомным группировкам, а также активированным формам  $CO_2^{\delta-}$  [17–20].

На рис. 3 показаны спектры Zn2p и O1s для тех же порошков. Видно, что для всех образцов цинк представлен одной формой с энергией связи  $E(Zn2p_{3/2}) \sim 1021.4$  эВ, а кислород – двумя. Первая форма (I) с энергией связи ~530.2 эВ соответствует кислороду в кристаллической решетке ZnO; вторая форма (II) с энергией связи ~531.5 эВ – кислороду в адсорбированном состоянии, а также кислороду в поверхностных гидроксильных группах [12]. В табл. 1 приведены основные параметры образцов, установленные с помощью РФЭспектроскопии.

Анализ результатов показывает, что важной особенностью химического состава поверхности порошков является максимальное обогащение углеродом при времени размола 3 ч. При этом атомная доля третьей формы углерода, соответствующая карбонатоподобной группировке, также достигает максимума для образцов, время размола которых составляло 3 ч. Также, как следует из результатов, приставленных в табл. 1, важной особенностью спектров является максимальная величина  $E(Zn2p_{3/2})$  для образцов, размолотых в течение 3 ч. С учетом данных базы Национального института стандартов и технологий США [21] *E*(Zn2*p*<sub>3/2</sub>) для ZnCO<sub>3</sub> составляет 1022.5 эВ, а для  $ZnO - \sim 1021.5 \Rightarrow B$ , что может являться косвенным подтверждением обогащения поверхности порошка цинком в карбонатной форме. Следует отметить, что данную особенность нельзя связать с уменьшением размеров нанокристаллитов и увеличением площади поверхности, так как, согласно данным рентгенофазового анализа, эти величины изменяются монотонно с ростом времени помола. В связи с этим важно также отметить, что наши исследования механоактивированных порошков оксида цинка, проведенные методом адсорбции кислотно-основных индикаторов Гамме-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021

**Таблица 1.** Свойства полученных образцов, установленные с помощью РФЭ-спектроскопии

Время размола, ч	0	1	3	5
<i>d</i> , нм	37.4	35.0	28.2	20.9
[Zn], ат. %	55.97	54.94	50.22	54.00
[О], ат. %	36.66	37.74	36.20	36.08
[С], ат. %	7.36	7.32	13.59	9.92
[CIII]/[C], %	10.5	15.2	19.4	11.5
[OI]/[O], %	62.1	76.8	59.4	65.8
$E(\operatorname{Zn}2p_{3/2}), \Im B$	1021.3	1021.4	1021.7	1021.4

та, показали, что те же образцы, размолотые в течение 3 ч, содержат самое большое количество кислотных поверхностных центров типа Льюиса, представленных в данном материале катионами цинка, окруженными вакансиями в подрешетке кислорода (поверхностная концентрация центров с pKa = 14.2 составляла 1.5; 1.6; 4.3 и 1.2 ммоль/м<sup>2</sup> для исходных порошков и порошков, размолотых в течение 1, 3 и 5 ч соответственно) [12].

Анализ полученных результатов показывает, что образцы, диспергированные в течение 3 ч, по-



Рис. 2. РФЭ-спектры C1s.



**Рис. 3.** РФЭ-спектры Zn2p и O1s.

казали самое эффективное взаимодействие с углекислым газом, содержащимся в атмосфере, причем в этом случае химическая фиксация СО2 в карбонатоподобной форме происходит наиболее эффективно по сравнению с другими образцами. Для объяснения полученного результата воспользуемся закономерностью, показанной в работе [18]: продукты химической адсорбции угарного газа СО на стехиометрическую поверхность оксида цинка и углекислого газа СО<sub>2</sub> на дефектную поверхность идентичны. В совокупности с тем фактом, что образцы, размолотые в течение 3 ч, имеют максимальную поверхностную плотность кислотных центров типа Льюиса, прямо пропорциональную концентрации поверхностных вакансий кислорода [22], это позволяет предположить модель химической фиксации СО2, показанную на рис. 4. В



**Рис. 4.** Механизм химической фиксации диоксида углерода на дефектной поверхности оксида цинка.

ее рамках один атом кислорода молекулы углекислого газа занимает регулярную позицию катиона O<sup>2-</sup> в подрешетке оксида цинка, вследствие чего атом углерода формирует три устойчивые связи с образованием карбонатоподобной частицы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью РФЭ-спектрометрии исследованы механизмы химической фиксации углекислого газа на порошках оксида цинка, механически размолотых в аттриторе. Показано, что для применения в сенсорах СО<sub>2</sub>, работающих при комнатной температуре, а также катализаторов и фотокатализаторов предпочтительная форма хемосорбированнных частиц газа – карбонатоподобная. Показано, что, несмотря на монотонное уменьшение размеров наночастиц с 37 до 21 нм в течение 5 ч размола, существует оптимальное время диспергирования, когда эффективность взаимодействия порошков с атмосферным СО2 и образованием данной формы максимальна. Для выбранных параметров размола оно составило 3 ч. При этом атомная доля формы углерода, соответствующая карбонатоподобной группировке, и энергия связи  $E(Zn 2p_{3/2})$  достигают максимума. Установленная корреляция между поверхностной плотностью кислотных центров типа Льюиса и долей углерода в карбонатоподобной форме позволила разработать модель химической фиксации CO<sub>2</sub> на порошках ZnO.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке грантов и стипендии Президента Российской Федерации (МД-172.2021.4, МК-3541.2021.1.2, СП-3720.2021.1). Диагностика атомного состава выполнена при поддержке гранта РФФИ (20-03-00026).

В работе было использовано оборудование ресурсного центра "Физические методы исследования поверхности" Научного парка СПбГУ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kanaparthi S., Singh S.G. Chemiresistive Sensor Based on Zinc Oxide Nanoflakes for CO<sub>2</sub> Detection // Appl. Nano Mater. 2019. V. 2. № 2. P. 700–706. https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01763
- Álvarez-Ramos M.E., Necochea-Chamorro J.I., Carrillo-Torres R.C., Sánchez-Zeferino R. Room Temperature CO<sub>2</sub> Sensing Using Au-Decorated ZnO Nanorods Deposited on an Optical Fiber // Mater. Sci. Eng. 2020. V. 262. P. 114720. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114720

3. Аверин И.А., Игошина С.Е., Мошников В.А., Карманов А.А., Пронин И.А., Теруков Е.И. Чувствительные элементы датчиков вакуума на основе пористых наноструктурированных пленок SiO<sub>2</sub>−SnO<sub>2</sub>, полученных золь-гель методом // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 6. С. 143–147.

- Аверин И.А., Карманов А.А., Мошников В.А., Пронин И.А., Игошина С.Е., Сигаев А.П., Теруков Е.И. Корреляционные зависимости в инфракрасных спектрах наноструктур на основе смешанных оксидов // ФТТ. 2015. Т. 57. № 12. С. 2304–2312.
- Wang Y., Kattel S., Gao W., Li K., Liu P., Chen J.G., Wang H. Exploring the Ternary Interactions in Cu– ZnO–ZrO<sub>2</sub> Catalysts for Efficient CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol // Nat. Commun. 2019. V. 10. № 1. P. 1–10. https://doi.org/10.1038/s41467-019-09072-6
- Nie X., Ren X., Tu C., Song C., Guo X., Chen J.G. Computational and Experimental Identification of Strong Synergy of the Fe/ZnO Catalyst in Promoting Acetic Acid Synthesis from CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 28. P. 3983–3986. https://doi.org/10.1039/C9CC10055E
- Tang Q.L., Luo Q.H. Adsorption of CO<sub>2</sub> at ZnO: a Surface Structure Effect from DFT+ U Calculations // J. Phys. Chem. 2013. C. V. 117. № 44. P. 22954–22966. https://doi.org/10.1021/jp407970a
- Brinzari V., Cho B.K., Korotcenkov G. Carbon 1s Photoemission Line Analysis of C-based Adsorbate on (111) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surface: The influence of reducing and Oxidiz-

ing Conditions // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 390. P. 897–902. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.142

- Wang Y., Kováčik R., Meyer B., Kotsis K., Stodt D., Staemmler V., Qiu H., Traeger F., Langenberg D., Muhler M., Wöll C. CO<sub>2</sub> Activation by ZnO through the Formation of an Unusual Tridentate Surface Carbonate // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. № 29. P. 5624–5627. https://doi.org/10.1002/anie.200700564
- Xin C., Hu M., Wang K., Wang X. Significant Enhancement of Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O over ZnO by the Formation of Basic Zinc Carbonate // Langmuir. 2017. V. 33. № 27. P. 6667–6676. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00620
- Arena F., Italiano G., Barbera K., Bordiga S., Bonura G., Spadaro L., Frusteri F. Solid-State Interactions, Adsorption Sites and Functionality of Cu–ZnO/ZrO<sub>2</sub> Catalysts in the CO<sub>2</sub> Hydrogenation to CH<sub>3</sub>OH // Appl. Catal., A: Gen. 2008. V. 350. № 1. P. 16–23. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.028
- Пронин И.А., Якушова Н.Д., Сычев М.М., Комолов А.С., Мякин С.В., Карманов А.А., Аверин И.А., Мошников В.А. Эволюция кислотно-основных свойств поверхности порошков оксида цинка, полученных методом размола в аттриторе // ФХС. 2019. Т. 45. № 3. С. 274–287.
- Sychov M.M., Zakharova N.V., Mjakin S.V. Effect of Milling on the surface Functionality of BaTiO<sub>3</sub>-CaSnO<sub>3</sub> CERamics // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 6. P. 6821– 6826.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.013

Mandal B., Biswas A., Aaryashree, Sharma D.S., Bhardwaj R., Das M., Md At. Rahman, Kuriakose S., Bhaskaran M., Sriram S., Htay M.Th., Das A.K., Mukherjee S. π-Conjugated Amine–ZnO Nanohybrids for the Selective Detection of CO<sub>2</sub> Gas at Room Temperature // ACS Appl. Nano Mater. 2018. V. 1. № 12. P. 6912–6921.

https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01731

- Аверин И.А., Пронин И.А., Якушова Н.Д., Карманов А.А., Сычев М.М., Вихман С.В., Левицкий В.С., Мошников В.А., Теруков Е.И. Анализ структурной эволюции порошков оксида цинка, полученных методом механического высокоэнергетического размола // ЖТФ. 2019. Т. 89. № 9. С. 1406–1411.
- Shirley D.A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. № 12. P. 4709. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709

https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01419

 Au C.T., Hirsch W., Hirschwald W. Adsorption Of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on Annealed and Defect Zinc Oxide (0001) Surfaces Studied by Photo-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021

electron Spectroscopy (XPS and UPS) // Surf. Sci. 1988. V. 197. № 3. P. 391–401. https://doi.org/10.1016/0039-6028(88)90635-8

- Комолов А.С., Лазнева Э.Ф., Герасимова Н.Б., Панина Ю.А., Барамыгин А.В., Зашихин Г.Д., Пшеничнюк С.А. Структура вакантных электроных состояний поверхности окисленного германия при осаждении пленок перилен-тетракарбонового диангидрида // ФТТ. 2016. Т. 58. № 2. С. 367–371.
- 20. Komolov A.S., Zhukov Yu.M., Lazneva E.F., Aleshin A.N., Pshenichnyuk S.A., Gerasimova N.B., Panina Yu.A., Za-

*shikhin G.D., Baramygin A.V.* Thermally Induced Modification of the Graphene Oxide Film on the Tantalum Surface // Mater. Des. 2017. V. 113. P. 319–325. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.10.023

- 21. http://srdata.nist.gov/xps
- 22. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. Санкт-Петербург: Химиздат, 2016. С. 276.