

УДК 541.14;546.55;546.561

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ Cu_2O и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ В МНОГОАТОМНЫХ СПИРТАХ

© 2019 г. Е. И. Исаева*, В. В. Горбунова, В. П. Пронин, Д. М. Долгинцев

Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена,
наб. р. Мойки 48, Санкт-Петербург, 191186 Россия
*e-mail: katiavolkova@yandex.ru

Поступило в Редакцию 19 июля 2018 г.
После доработки 19 июля 2018 г.
Принято к печати 30 июля 2018 г.

Фотовосстановлением комплексных соединений меди(II) с этиленгликолем и глицерином синтезированы наночастицы Cu_2O в объеме фотолита, исследованы их оптические свойства, морфология, фазовый состав и фотокаталитическая активность в реакциях разложения метилового оранжевого. Реакцией электрохимического замещения получены композитные наночастицы $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ и установлена их повышенная активность в реакциях фотодеградации метилового оранжевого по сравнению с немодифицированными частицами Cu_2O .

Ключевые слова: фотолиз, комплексные соединения меди(II), наночастицы оксида меди(I), наночастицы серебра, фотокатализ

DOI: 10.1134/S0044460X19010190

В последние годы большое внимание уделяется синтезу наноразмерных полупроводниковых оксидных частиц TiO_2 , ZnO , Cu_2O , CeO_2 и исследованию их адсорбционных, оптических, электрических, каталитических и антибактериальных свойств [1–3]. Особый практический интерес представляют фотокаталитические свойства указанных полупроводниковых наночастиц, позволяющие повысить эффективность очистки воды от токсичных органических примесей. Наноразмерный оксид меди(I) не так широко применяется в фотокатализе, как ZnO и TiO_2 , вследствие высокой химической активности, однако его преимущество – невысокое значение энергии запрещенной зоны (2–2.2 эВ) и, как следствие, проявление фотокаталитической активности при действии видимого света [4–6]. Быстрая рекомбинация фотогенерированных электронов и дырок уменьшает фотокаталитическую эффективность полупроводниковых наночастиц и ограничивает их применение. Нанесение наночастиц благородных металлов (серебро, золото) на поверхность Cu_2O , которые выступают в качестве электронных поглотителей, способствуют разделению фотоиндуцированных дырок и таким образом увеличивают их фотокаталитическую активность [7–10].

Ранее нами были синтезированы наночастицы Cu_2O на поверхности кварца при фотолизе комплексов меди(II) с аминокислотами и обнаружена их фотокаталитическая активность в реакциях разложения метилоранжа [11]. В данной работе нами приведены данные по синтезу наночастиц Cu_2O в объеме фотолита и исследованию сравнительной фотокаталитической активности наночастиц Cu_2O и гетероструктур $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$.

Ионы меди(II) образуют устойчивые хелатные комплексы с многоатомными спиртами, которые поглощают свет в ультрафиолетовой области спектра (240–260 нм, полоса переноса заряда лиганд→металл) и в видимом диапазоне (650–700 нм, $d-d$ -переход). При облучении светом комплексных соединений меди(II) в области полосы переноса заряда лиганд→металл происходит одноэлектронное восстановление центрального иона, которое приводит к формированию наноразмерных частиц оксида меди(I) при $\text{pH} > 7$ вследствие гидролиза ионов меди(I). В присутствии многоатомных спиртов, выполняющих дополнительно функцию стабилизатора, образование наночастиц оксида меди(I) происходит в объеме фотолита.

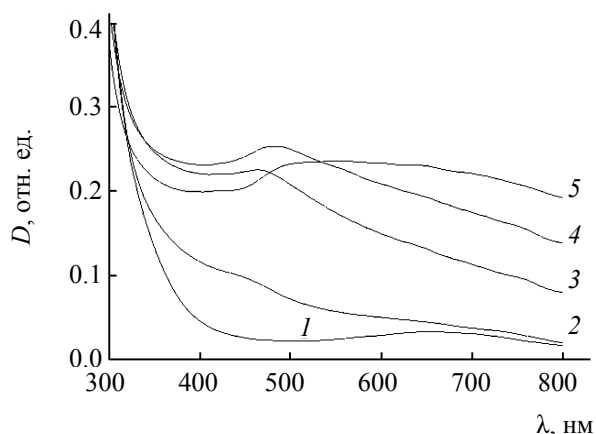


Рис. 1. Эволюция спектров поглощения раствора $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в этиленгликоле в процессе фотолиза УФ светом, $\lambda_{\text{возб}} = 254$ нм. Время, мин: 1 – 0, 2 – 15, 3 – 30, 4 – 45, 5 – 60.

Фотолиз 10^{-2} М. раствора ацетата меди(II) в этиленгликоле в течение 15 мин приводит к появлению в спектре поглощения раствора максимума при длине волны 445 нм и изменению цвета раствора с синего на оранжевый, что свидетельствует о формировании частиц оксида меди(I) (рис. 1). Дальнейшее облучение в течение 45 мин приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения до 480 нм и к увеличению оптической плотности до 0.26 отн. ед. При замене этиленгликоля на глицерин в аналогичных условиях в спектрах поглощения через 45 мин наблюдается батохромное смещение края полосы поглощения с одновременным увеличением оптической плотности в диапазоне длин волн 310–450 нм и появление плеча при 340 нм. Цвет раствора изменяется с синего на желтый. Дальнейшее облучение приводит к батохромному сдвигу края полосы поглощения до 360 нм и увеличению оптической плотности до 1.48 отн. ед., свидетельствующее об увеличении размера формирующихся частиц.

По данным рентгенодифракционного анализа, порошки, полученные при фотолизе раствора ацетата меди(II) в глицерине в течение 60 мин, имеют кубическую кристаллическую структуру куприта по точкам (110), (111), (200), (220), что подтверждено пиками при $2\theta = 29.71^\circ, 36.57^\circ, 42.47^\circ, 61.37^\circ$. Присутствие гало на рентгенограмме обусловлено поликристаллическостью образцов и малым размером образующихся частиц Cu_2O . Средний размер кристаллитов Cu_2O , рассчитанный по формуле Селякова–Шеррера [12], составляет 20 нм.

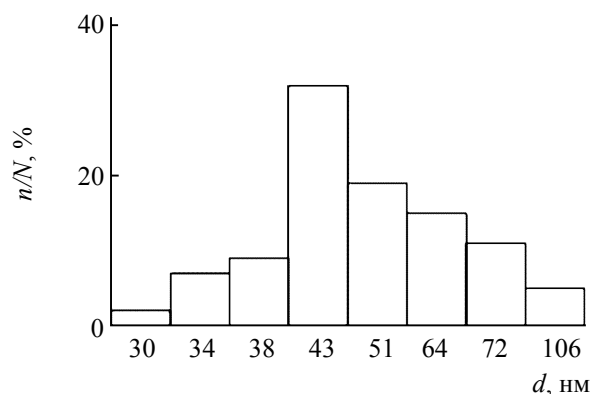
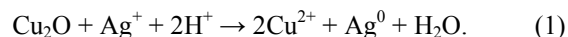


Рис. 2. Гистограмма наночастиц Cu_2O , полученных фотолизом 10^{-2} М. раствора ацетата меди(II) в глицерине в течение 60 мин.

По данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 2), образец состоит из монодисперсных частиц сферической формы с размером 40–50 нм. Состав частиц подтвержден методом рентгеноструктурного спектрального микроанализа. Образцы полученных частиц, нанесенных на кварцевое стекло, характеризуются линиями K_α кислорода (34.95 ат%), кремния (3.08 ат%) и L_α меди (61.97 ат%). Учитывая, что часть атомов кислорода связана с кремнием кварцевой подложки (SiO_2), состав образующихся частиц можно описать формулой Cu_2O (атомное соотношение $\text{Cu}-\text{O}$ 2.15:1).

Композитные частицы $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ получали путем введения в коллоидный раствор Cu_2O в глицерине водного раствора нитрата серебра, $c = 10^{-3}-5 \times 10^{-2}$ моль/л. При добавлении 0.5 мл 10^{-3} М. раствора AgNO_3 к 20 мл раствора, содержащего 5×10^{-5} моль Cu_2O [мольное соотношение $n(\text{Cu}_2\text{O}):n(\text{Ag}^+) = 50:1$], происходит частичное растворение наночастиц оксида меди(I) с образованием кластеров серебра (1).



В спектрах поглощения наблюдается уменьшение оптической плотности с 1.3 до 0.4 отн. ед. (рис. 3) в диапазоне длин волн 350–450 нм, что указывает на растворение наночастиц Cu_2O , однако плазменная полоса поглощения, характерная для наночастиц серебра, при данном соотношении реагентов не проявляется. При мольном соотношении $n(\text{Cu}_2\text{O}):n(\text{Ag}^+) = 20:1$ в спектре поглощения появляется плазменная полоса с $\lambda =$

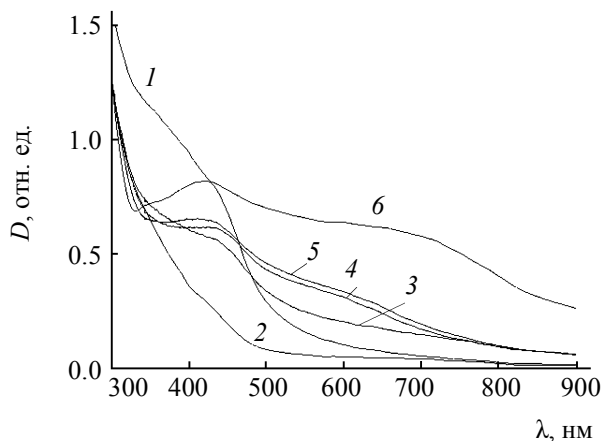


Рис. 3. Спектры поглощения наночастиц Cu_2O (1) и гетероструктур $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ в глицерине при мольном соотношении $n(\text{Cu}_2\text{O}):n(\text{Ag}) = 50:1$ (2), $20:1$ (3), $10:1$ (4), $5:1$ (5), $2:1$ (6).

420 нм, характеризующая присутствие наночастиц серебра, предположительно, на поверхности частиц Cu_2O .

Для доказательства формирования гетероструктуры $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ полученный коллоидный раствор центрифугировали. Фильтрат имел голубую окраску, что свидетельствовало о присутствии ионов меди(II) в растворе, а также не содержал мелкодисперсных частиц серебра, что было подтверждено отсутствием плазмонной полосы поглощения. Присутствие ионов меди(II) в растворе при добавлении нитрата серебра было доказано появлением полосы поглощения и увеличением оптической плотности в диапазоне 600–700 нм.

При добавлении 0.5 мл 5×10^{-2} М. раствора AgNO_3 к 20 мл раствора частиц Cu_2O [мольное соотношение $n(\text{Cu}_2\text{O}):n(\text{Ag}^+) = 2:1$] полоса плазмонного поглощения наночастиц серебра при 430 нм увеличивается и появляется характерный для коллоидного серебра минимум при 325 нм; исчезает полоса поглощения наноразмерных частиц Cu_2O (350–410 нм) и увеличивается интенсивность полосы $d-d$ -перехода соединений Cu^{2+} при 640–680 нм, что указывает на практически полное окисление частиц Cu_2O ионами серебра с образованием коллоидного серебра (рис. 3).

Результаты сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют об увеличении размеров гетерочастиц $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ [$n(\text{Cu}_2\text{O}):n(\text{Ag}^+) = 20:1$] до 55 нм по сравнению с чистым Cu_2O . По данным

энергодисперсионного анализа, образцы содержат не только линии K_α кислорода, L_α меди, но и линии L_α серебра (6.05 ат%), что доказывает образование композитных частиц, включающих наночастицы серебра. По результатам рентгенодифракционного анализа, образцы $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ характеризуются двумя наборами пиков. Пики при $2\theta = 36.58^\circ$, 42.72° , и 61.76° соответствуют кубической кристаллической структуре куприта, а пики при $2\theta = 38.38^\circ$ и 64.55° указывают на присутствие серебра. Малая интенсивность дифракционных пиков серебра свидетельствует о низком его количестве в образце. Кроме того, по сравнению с рентгенограммами наночастиц Cu_2O очевидных сдвигов дифракционных пиков не наблюдается, что может указывать на то, что серебро присутствует в виде металлических частиц на поверхности частиц Cu_2O , а не внедрено в кристаллическую решетку куприта. Рентгенограммы образцов с большим количеством серебра [$n(\text{Cu}_2\text{O}):n(\text{Ag}^+) = 2:1$], характеризуются более интенсивными дифракционными пиками серебра.

Фотокаталитическая активность наночастиц Cu_2O и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$. По литературным данным, наноразмерный оксид меди(I) проявляет фотокаталитическую активность в реакциях разложения различных органических соединений при облучении как УФ, так и видимым светом [4–6]. Для исследования фотокаталитической активности наночастиц Cu_2O и гетероструктур $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ были выбраны водные растворы метилоранжа в связи с высокой устойчивостью красителя к действию УФ и видимого света в отсутствие катализатора и наличием характерного максимума поглощения при 465 нм (при рН = 7). Использование электронной спектроскопии удобно для анализа кинетики фотодеструкции метилоранжа, поскольку изменение оптической плотности растворов может служить критерием оценки скорости процесса.

По мере облучения раствора метилоранжа монохроматическим светом ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм) в течение 110 мин в присутствии наночастиц Cu_2O , полученных фотолизом 10^{-2} М. раствора ацетата меди(II) в глицерине, в спектрах поглощения наблюдается уменьшение оптической плотности D от 0.63 до 0.35 отн. ед. при $\lambda = 465$ нм и обесцвечивание раствора, что свидетельствует о фотокаталитическом разложении метилоранжа. На рис. 4 приведены кинетические кривые фотодеструкции метилоранжа в присутствии частиц Cu_2O при облучении монохроматическим ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм) и полихроматическим светом. Как

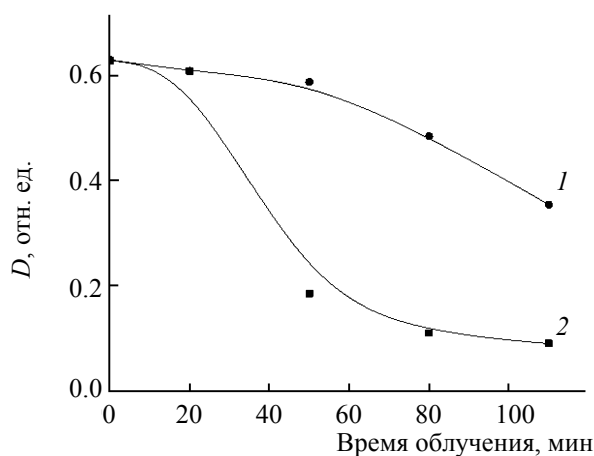


Рис. 4. Кинетические кривые фотодеструкции метилового оранжевого в присутствии наночастиц Cu_2O при облучении монохроматическим ($\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$, 1) и полихроматическим светом (2).

видно из рисунка, начальная скорость фотодеструкции метилоранжа при облучении полихроматическим светом в 4 раза выше, чем при облучении монохроматическим светом, что может быть связано с поглощением наночастиц Cu_2O в широком диапазоне от 310–450 нм и, как следствие, его большей светочувствительностью при более низких энергиях.

По литературным данным, фотокаталитическая активность нанокомпозитов $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ выше, чем у частиц Cu_2O , что можно объяснить наличием границ между наночастицами серебра и наночастицами Cu_2O , которые могут эффективно подавлять скорость рекомбинации пар электрон–дырка в Cu_2O [7–10]. Сравнение фотокаталитической активности частиц Cu_2O и гетероструктур $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ с разным мольным соотношением показано на кинетических кривых (рис. 5). При облучении монохроматическим светом ($\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$) наибольшей фотокаталитической активностью обладают частицы $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ с мольными соотношениями 5:1, 10:1 и 20:1, имея наибольшие начальные скорости фотодеструкции (см. таблицу).

Зависимость начальной скорости фотодеструкции метилоранжа в присутствии гетероструктур $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ от мольного соотношения $n(\text{Cu}_2\text{O}):n(\text{Ag})^a$

Параметер	Значение				
$n(\text{Cu}_2\text{O}):n(\text{Ag})$	2:1	5:1	10:1	20:1	50:1
$c(\text{Ag}^+)$, моль/л	5×10^{-2}	2×10^{-2}	1×10^{-2}	5×10^{-3}	1×10^{-3}
$v_{\text{нач}} \times 10^{-3}$, мин ⁻¹	2.54	3.86	3.15	3.27	1.86

^a $c(\text{Cu}_2\text{O}) = 0.84 \text{ моль/л}$.

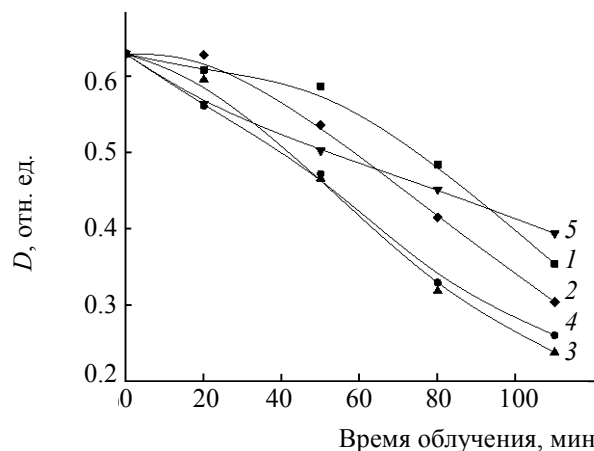


Рис. 5. Кинетические кривые фотодеструкции метилового оранжевого при облучении монохроматическим светом ($\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$) в присутствии наночастиц Cu_2O (1) и гетероструктур $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ с мольным соотношением $n(\text{Cu}_2\text{O}):n(\text{Ag}) = 50:1$ (2), 20:1 (3), 10:1 (4), 2:1 (5).

Использование концентраций AgNO_3 более 2×10^{-2} моль/л [$n(\text{Cu}_2\text{O}):n(\text{Ag}^+) = 5:1$] приводит к уменьшению доли Cu_2O в композитных частицах и к увеличению количества наночастиц серебра на поверхности ядра, что снижает фотокаталитическую активность Cu_2O вследствие экранирования света. Добавление растворов нитрата серебра с $c = 1 \times 10^{-3}$ моль/л и соотношением менее $n(\text{Cu}_2\text{O}):n(\text{Ag}^+) = 50:1$ недостаточно для формирования необходимого количества наночастиц серебра, акцептирующих электроны на границе металл–полупроводник и способных разделить заряды, препятствуя рекомбинации электронов и дырок.

Таким образом, фотолиз раствора ацетата меди(II) в глицерине приводит к формированию наночастиц Cu_2O со средним размером 40–50 нм, обладающих фотокаталитической активностью при облучении УФ и видимым светом. Добавление нитрата серебра к коллоидным растворам Cu_2O приводит к образованию гетероструктур $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$, проявляющих повышенную активность в реакциях фотодеструкции метилоранжа. Максимальная фотокаталитическая активность регистрируется в

присутствии гетероструктур $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ с мольным соотношением $n(\text{Cu}_2\text{O}):n(\text{Ag}^+)$ от 5:1 до 20:1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения наночастиц Cu_2O и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ в качестве источников ионов металлов использовали ацетат меди(II) моногидрат (ЧДА, ЗАО «Вектон»), нитрат серебра (ЧДА, АО «Реахим»). В качестве стабилизаторов применяли глицерин, этиленгликоль (ЧДА, АО «Экос-1»). pH растворов в диапазоне 12–13 ед. поддерживали, добавляя раствор NaOH (ЧДА, ЗАО «Вектон»).

Для синтеза наночастиц Cu_2O 4.5 мл этиленгликоля или глицерина смешивали с 5 мл 10^{-1} М. раствора гидроксида натрия и к полученному раствору добавляли 0.5 мл 10^{-1} М. раствора ацетата меди, после чего облучали 60 мин УФ светом монохроматической лампы Philips TUV 4W/G4 T5, $\lambda_{\text{возб}} = 254$ нм.

Для отделения синтезированных частиц от органических примесей их промывали в водно-спиртовом растворе и центрифугировали 5–6 раз (Centrifuge CM-6MT) в течение 5 мин при 2500 об. Полученные частицы сушили на воздухе при комнатной температуре.

Для получения нанокompозитов $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ к 20 мл свежеприготовленных частиц Cu_2O , диспергированных в глицерине, добавляли 0.5 мл раствора нитрата серебра ($c = 5 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-3}$ моль/л) и перемешивали 20 мин, после чего промывали в водно-спиртовом растворе и центрифугировали 5 раз по 5 мин при 2000 об. и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Образование наноструктур Cu_2O и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ фиксировали спектрофотометрически по появлению характерного поглощения в диапазоне длин волн 200–800 нм (СФ-2000). Морфологию медьсодержащих частиц и их размер оценивали с помощью сканирующих электронных микроскопов Zeiss EVO 40 и Zeiss Merlin 42-37 при ускоряющем напряжении 5–24 кВ и токе зонда 175 пА. Для исключения накопления отрицательного заряда на поверхность образца наносили слой золота толщиной 5 нм с помощью установки SC7620 Mini Sputter Coater. Состав образцов определяли с помощью рентгеноструктурного спектрального микроанализа с энергодисперсионным рентгено-спектральным детектором. Состав частиц Cu_2O и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ подтвержден методом порошкового

рентгено-дифракционного анализа (ДРОН-7) с медным анодом рентгеновской трубки и с параболическим зеркалом между рентгеновской трубкой и образцом для подавления эмиссионной линии меди $\text{Cu}K_{\beta}$, $\lambda = 1.3992$ Å. Размер кристаллитов рассчитывали по формуле Селякова–Шеррера [12] [уравнение (2)].

$$D = k \lambda / \beta \cos \theta. \quad (2)$$

Здесь k – постоянная величина ($k = 1.0747$), λ – длина волны рентгеновского излучения $\text{Cu}K_{\alpha 1}$, β – полуширина пика рентгеновской дифракции (рад), θ – угол дифракции Брэгга.

Исследование фотокаталитической активности полученных частиц проводили на примере реакции фотокаталитического разложения красителя метилового оранжевого в водном растворе. В ходе эксперимента по изучению фотокаталитических свойств полученных образцов 7 мл раствора метилового оранжевого ($c = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) наливали в бюкс (толщина слоя 1 см), куда добавляли 2 мг частиц Cu_2O или $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$. Перед облучением образцы выдерживали 20 мин в темноте в водном растворе метилоранжа для установления равновесия адсорбция-десорбция в системах Cu_2O –метилоранж, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ –метилоранж. Затем бюкс с раствором метилоранжа облучали 2 ч полихроматическим светом ртутной лампы Philips PL-S 11W или монохроматическим светом лампы Philips TUV 4W/G4 T5, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм, интенсивность света 3.0×10^{16} квант·см⁻²·с⁻¹. В ходе эксперимента через определенные промежутки времени отбирали из бюкса раствор метилоранжа, центрифугировали 3 мин (1500 об/мин.). Фильтрат помещали в кварцевую кювету с длиной оптического пути 1 см и снимали спектр поглощения в диапазоне длин волн 200–800 нм.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhuikov S.* Nanostructured semiconductor oxides for the next generation of electronics and functional devices: properties and applications. Cambridge: Woodhead Publishing, 2014. 466 p.
2. *Nanostructure for Antimicrobial Therapy / Eds A. Fica, A.M. Grumezescu.* Bucharest: Elsevier, 2017. 722 p.

3. Shelovanova G.N., Patrusheva T.N., Avilov N.E., Baranov O.Yu., Khol'kin A.I. // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. Vol. 50. N 5. P. 793. doi 10.1134/S0040579516050213
4. Lin X., Zhou R., Zhang J., Sheng X. // Nuclear Sci. Techniques. 2010. Vol. 21. N 3. p. 146. doi 10.13538/j.1001-8042/nst.21.146-151
5. Hurtado L., Natividad R., Garcia H. // Catal. Commun. 2016. Vol. 84. P. 30. doi 10.1016/j.catcom.2016.05.025
6. Jiang Y., Yuan H., Chen H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. N 1. P. 630. doi 10.1039/c4cp03631j
7. Wang Z., Zhao S., Zhu S., Sun Y., Fang M. // Cryst. Eng. Commun. 2011. Vol. 13. P. 2262. doi 10.1039/C0CE00681E
8. Zhang L., Wang X. // Appl. Phys. (A). 2014. Vol. 117. P. 2189. doi 10.1007/s00339-014-8644-4
9. Zhang W., Yang X., Zhu Q., Wang K., Lu J., Chen Min, Yang Z. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. Vol. 53. P. 16316. doi 10.1021/ie502737t
10. Kandula S., Jeevanandam P. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. Vol 10. P. 1548. doi 10.1002/ejic.201501389
11. Исаева Е.И., Горбунова В.В. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 12. С. 2038; Isaeva E.I., Gorbunova V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 12. P. 2852. doi 10.1134/S1070363217120155
12. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1976. 232 с.

Photochemical Synthesis of Cu₂O and Cu₂O/Ag Nanoparticles in Polyols

E. I. Isaeva, V. V. Gorbunova, V. P. Pronin, and D. M. Dolgintsev

Herzen State Pedagogical University of Russia, nab. reki Moiki 48, St. Petersburg, 191186 Russia

*e-mail: katiavolkova@yandex.ru

Received July 19, 2018

Revised July 19, 2018

Accepted July 30, 2018

Cu₂O nanoparticles were synthesized by photoreduction of copper(II) complex compounds with ethylene glycol and glycerin in the photolite volume. Their optical properties, morphology, phase composition, and photocatalytic activity in methyl orange decomposition were studied. The electrochemical substitution reaction afforded Cu₂O/Ag composite nanoparticles. Their increased activity in photodegradation reactions of methyl orange in comparison with unmodified Cu₂O particles was found.

Keywords: photolysis, copper(II) complex compounds, copper(I) oxide nanoparticles, silver nanoparticles, photocatalysis