

УДК 546.02

## СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ БЕМИТА РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ

© 2021 г. Н. В. Губина, А. А. Маркарян, Д. С. Колоколов, Н. П. Бобрышева,  
М. Г. Осмоловский, О. М. Осмоловская\*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр. 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия  
\*e-mail: o\_osmolovskaya@mail.ru

Поступило в Редакцию 12 июля 2021 г.

После доработки 12 июля 2021 г.

Принято к печати 29 июля 2021 г.

Гидротермальным методом получены наностержни и нанопластины бемита, допированные ионами меди, кобальта и хрома. Полученные образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии; проведено измерение спектров поглощения и рассчитано значение запрещенной зоны. Показано, что допирование ожидаемо приводит к уменьшению запрещенной зоны, конкретное значение определяется природой допанта и формой частиц.

**Ключевые слова:** бемит, наночастицы, допирование, гидротермальное синтез, морфология, запрещенная зона

**DOI:** 10.31857/S0044460X2110022X

Наночастицы бемита ( $\gamma$ -AlOOH) известны достаточно давно и используются для получения оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ), который может выступать в качестве сорбента и матрицы для катализаторов различных реакций. Большое количество работ посвящено получению наночастиц бемита, а также его допированию ионами металлов с целью улучшения каталитических и сорбционных характеристик [1–5]. Однако практически отсутствует информация о допировании бемита 3d-элементами различной природы при различных значениях pH, что может влиять на форму недопированных частиц [6].

Нами изучено влияние ионов  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  на продукты гидротермального синтеза  $\gamma$ -AlOOH. Введение подобных допантов в структуру диэлек-

трика приводит к появлению новых энергетических уровней, лежащих выше валентной зоны и ниже зоны проводимости матрицы [7, 8]. Это вызывает уменьшение запрещенной зоны и появление у материала поглощения в видимой области, что позволяет использовать его как пигмент.

Допированные наночастицы  $\gamma$ -AlOOH были получены методом гидротермального синтеза при двух значениях pH реакционной среды с использованием нитратов алюминия и кобальта или хлоридов хрома и меди, а также аммиака как исходных реагентов. Продукты реакции после промывания и сушки охарактеризованы методами РФА, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ИК спектроскопии, а также методом Брунауэра–Эммета–Теллера.

**Таблица 1.** Условия синтеза, размеры кристаллитов и параметры элементарной ячейки полученных образцов

Допант	рН синтеза	$d_{\text{XRD}}$ , нм	Параметры решетки, Å			$d_{\text{ПЭМ}}$ , нм	$l_{\text{ПЭМ}}$ , нм	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$E_{\text{г}}$ , эВ
			$a$	$b$	$c$				
Cr <sup>3+</sup>	4	15.86(14)	2.87373(15)	12.2352(9)	3.70242(18)	23	205	66	3.99
	9	7.46(6)	2.8778(5)	12.227(3)	3.7089(6)	29	–	150	3.79
Co <sup>2+</sup>	4	18.13(12)	2.87211(11)	12.2341(6)	3.70014(13)	21	87	60	4.09
	9	20.54(19)	2.8720(2)	12.2332(13)	3.7050(2)	49	–	57	3.94
Cu <sup>2+</sup>	4	20.93(16)	2.87236(10)	12.2338(6)	3.70098(12)	21	99	50	3.90
	9	21.5(2)	2.87161(10)	12.2386(6)	3.69952(11)	62	–	45	4.38

Предварительное изучение кривых титрования исходных растворов солей алюминия и допанта показало, что объем раствора аммиака, необходимого для повышения рН раствора, возрастает в ряду медь < кобальт < хром. Известно, что комплексы катионов Cu<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> с аммиаком в роли лиганда обладают высокой устойчивостью, тогда как хром не образует устойчивых аммиакатов, а в растворе подвергается быстрому гидролизу. Таким образом, ионы меди и кобальта связывают NH<sub>3</sub>, что приводит к быстрому нарастанию рН. Образующаяся при титровании коллоидная система наиболее стабильна при значениях рН 4 и 9, которые и были выбраны для синтеза.

Согласно данным РФА, для всех полученных образцов характерна основная фаза  $\gamma$ -AlOOH (карточка ICDD 01-074-2899); для образцов, полученных в основной среде, зафиксировано незначительное количество фаз CuO (карточка ICDD 00-045-0937) и CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (карточка ICDD 01-071-6440). Это, вероятно, связано со склонностью ионов Cu<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> образовывать комплексы в аммиачном растворе, что усложняет участие этих ионов в процессе быстрого гидролиза, который протекает при рН 9 и приводит к образованию примесных фаз.

Введение допанта оказывает влияние на параметры элементарной ячейки (табл. 1), вызывая ее незначительное изменение по сравнению со значениями, приведенными в карточке ICDD 01-074-2899 ( $a$  2.870,  $b$  12.232,  $c$  3.694 Å), что доказывает успешность допирования.

Структура полученных образцов подтверждена методом ИК спектроскопии. Полосы, наблюдае-

мые при 3300 и 3100 см<sup>-1</sup>, соответствуют колебаниям связей (Al)O–H и сорбированной воды. Полосы в диапазоне 1165–1175 см<sup>-1</sup> соответствуют колебаниям связей Al–O–H. При 740–760 см<sup>-1</sup> наблюдаются полосы, соответствующие колебаниям группы AlO<sub>6</sub>. Для образца, допированного Cr<sup>3+</sup> и полученного в основной среде, наблюдаются полосы на при 1384 см<sup>-1</sup>, соответствующие вибрационным колебаниям группы OH.

Согласно данным ПЭМ, размер полученных наночастиц определяется природой иона допанта (табл. 1), рассчитанные размеры хорошо совпадают со значениями удельной поверхности. При синтезе в кислой среде при использовании Cr<sup>3+</sup> были получены наностержни, длина которых превосходила длины частиц, допированных Co<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup>, в 2 раза. Синтезированные в основной среде с использованием Co<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> нанопластины имели в 2 раза больший размер, чем частицы образца, допированного Cr<sup>3+</sup>. Сравнение толщины наночастиц по данным ПЭМ и размера кристаллитов, рассчитанного по данным РФА, указывает на то, что синтез в кислой среде приводит к получению монокристаллических наночастиц, а в основной среде – поликристаллических. Таким образом, обнаружено значительное влияние формы существования допанта в реакционной среде на морфологию формирующихся наночастиц.

Полученные образцы исследованы методом комбинационного рассеяния света. Наблюдаются полосы при 232, 340, 363, 459, 495, 629 и 678 см<sup>-1</sup>, отвечающие AlO<sub>6</sub>, а также полосы при 535 и 730 см<sup>-1</sup>, соответствующие фрагменту Al–O–Al и группе OH. Кроме того, для всех по-

лученных образцов зафиксированы полосы в области от 1000 до 2000  $\text{см}^{-1}$ , которые объясняются явлением люминесценции.

Электронные спектры синтезированных образцов в диапазоне 200–800 нм показывают, что для всех образцов пластинчатой формы характерно как собственное, так и примесное поглощение, т. е. в этом случае появляются дополнительные уровни в запрещенной зоне. Введение допанта ожидается приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны (для недопированного образца *E<sub>g</sub>* 4.51 эВ, табл. 1), при этом ее можно регулировать в широких пределах. Как для стержней (синтез в кислой среде), так и для пластин (синтез в основной среде) ширина запрещенной зоны уменьшается с уменьшением размера наночастиц.

Таким образом, методом гидротермального синтеза получены допированные *3d*-элементами наночастицы бемита различной формы и показано влияние формы и размера наночастиц на ширину запрещенной зоны образцов.

Рентгенофазовый анализ выполнен с использованием настольного порошкового дифрактометра Bruker D2 Phaser (медное излучение). Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проведено с использованием электронного микроскопа JEOL JEM 107). ИК спектры снимали на спектрометре Shimadzu IR-Affinity-1. Электронные спектры поглощения регистрировали в интервале 200–800 нм на спектрофотометре Lambda 1050.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Маркарян Артур Ашотович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6839-3881>

Колоколов Даниил Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9624-6579>

Бобрышева Наталья Петровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6792-983X>

Осмоловский Михаил Глебович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7133-3932>

Осмоловская Ольга Михайловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6223-5559>

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием оборудования ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов» Санкт-Петербургского государственного университета.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu Y., Li C., Deng D., Dai B., Wang L., Xu S. // *Optik – Int. J. Light Electron Optics*. 2018. Vol. 154. P. 171. doi 10.1016/j.ijleo.2017.09.093
2. Zhao Y., Frost R.L. // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. Vol. 326. P. 289. doi 10.1016/j.jcis.2008.07.034
3. Yang J., Zhao Y., Frost R.L. // *Appl. Surface Sci.* 2009. Vol. 255. N 18. P. 7925. doi 10.1016/j.apsusc.2009.04.171
4. Yang J., Frost R.L., Yong Y. // *Thermochim. Acta*. 2009. Vol. 483. P. 29. doi 10.1016/j.tca.2008.10.024
5. Calvin J.J., Asplund M., Zhang Y., Huang B., Woodfield B.F. // *J. Chem. Thermodyn.* 2018. Vol. 118. P. 338. doi 10.1016/j.jct.2017.10.009
6. Osmolovskaya O., Osmolowsky M., Petrov M., Voitylov A., Vojtylov V. // *Colloids and Surfaces (A)*. 2020. Vol. 586. doi 10.1016/j.colsurfa.2019.124095
7. Sadetskaya A., Bobrysheva N., Osmolowsky M., Osmolovskaya O., Voznesenskiy M. // *Mater. Character.* 2021. Vol. 173. doi 10.1016/j.matchar.2021.110911
8. Syukkalova E., Sadetskaya A., Demidova N., Bobrysheva N., Osmolowsky M., Voznesenskiy M., Osmolovskaya O. // *Ceramics Int.* 2021. Vol. 47. P. 2809. doi 10.1016/j.ceramint.2020.09.135

# Synthesis and Optical Properties of Boehmite Nanoparticles Doped 3d-Metal Ions

N. V. Gubina, A. A. Markarian, D. S. Kolokolov, N. P. Bobrysheva,  
M. G. Osmolowsky, and O. M. Osmolovskaya\*

*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 198504 Russia*

*\*e-mail: o\_osmolovskaya@mail.ru*

Received July 12, 2021; revised July 12, 2021; accepted July 29, 2021

Copper, cobalt and chromium doped boehmite nanorods and nanoplates were obtained via hydrothermal method. The samples were characterized with XRD, FTIR, TEM and BET methods. Measurements of absorption spectra are provided, band gaps are calculated. It is shown, that doping expectedly results in reduction of a bandgap, the latter is defined by dopant nature and particle shape.

**Keywords:** boehmite, nanoparticles, doping, hydrothermal synthesis, morphology, band gap