

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ ZnO, НАНЕСЕННЫХ НА MgO

О.З. Диденко, П.Е. Стрижак, Г.Р. Космамбетова, Н.С. Кальчук

*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, 03028, Киев*

*Предложена методика приготовления низкоразмерных твердофазных систем ZnO/MgO с контролируемым размером наночастиц ZnO путем нанесения их из коллоидного раствора на носитель. Методами электронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследована морфология композитов, содержащих наночастицы оксида цинка. Установлено, что размер наночастиц, рассчитанный с помощью модели эффективной массы по электронным спектрам, лишь относительно согласуется с аналогичной величиной, найденной по данным ПЭМ. Обнаружено хорошее соответствие между функциями распределения наночастиц по размерам, полученными из анализа спектров поглощения и данных ПЭМ, как для коллоидного раствора наночастиц ZnO, так и порошка ZnO/MgO.*

*The procedure of preparation of ZnO/MgO low-sized solid systems with the controllable size of ZnO nanoparticles by their depositing from colloidal solution on support was proposed. The morphology of ZnO containing composites has been investigated by UV-VIS spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM). It was shown the particle sizes obtained by the effective mass model from electron spectrums are only in relative agreement with those estimated from TEM micrographs. The good agreement between the nanoparticles size distribution obtained from electron spectra and from analysis of TEM images both for colloid and ZnO-supported systems were observed.*

### Введение

Разработка новых методов приготовления материалов с оптимальными структурными и текстурными характеристиками с целью улучшения их функциональных свойств является важной задачей современного материаловедения. При синтезе наноматериалов с заданными свойствами первоочередное значение имеет разработка методических приемов исследования и контроля их размерных характеристик. Основными методами изучения дисперсности и распределения частиц по размерам порошковых материалов являются просвечивающая, сканирующая электронная микроскопия и рентгенофазовый анализ (РФА) [1, 2]. Несмотря на универсальность и информативность этих методов, их возможности ограничены в случае исследования низкоконцентрированных высокодисперсных систем, что связано с недостаточным уровнем чувствительности метода РФА, низкой разрешающей способностью к нанесенным частицам менее 10 нм, а также с трудностями препаративного приготовления образцов для электронной микроскопии.

Простым и удобным методом оценки размера наночастиц в порошкообразных образцах является электронная спектроскопия диффузного отражения. Известно, что при переходе от массивных объектов к частицам с размером меньше 10 нм в электронных спектрах наблюдается сдвиг края полосы поглощения в ультрафиолетовую область, величина которого зависит от размера наночастиц. Кроме того, метод отличается высо-

кой чувствительностью, позволяющей обнаруживать вещества, содержание которых менее 1 % [3].

Целью настоящей работы была разработка способа синтеза твердофазных систем на основе наночастиц оксида цинка контролируемого размера, нанесенных на оксид магния, изучение их морфологии и структуры методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной спектроскопии диффузного отражения. Основанием для выбора оксида цинка в качестве объекта исследования послужило уникальное сочетание полупроводниковых и пьезоэлектрических свойств, что может послужить основой для создания нового класса наноматериалов. Оксид магния был использован как разбавитель и белый стандарт, что обеспечивает возможность идентификации в видимой и УФ областях света спектров поглощения, присущих только оксиду цинка [3].

### Экспериментальная часть

Для синтеза использовали оксид магния («х.ч.»), ацетат цинка дигидрат («х.ч.»), гидроксид натрия («х.ч.») и изопропиловый спирт («х.ч.») как растворитель. Оксид магния прокаливали при температуре 773 К в течение 4 ч в потоке воздуха. Изопропиловый спирт сушили прокаленным оксидом кальция и дважды перегоняли, отбирая среднюю фракцию.

Исследование коллоидных растворов ZnO и нанесенных образцов ZnO/MgO проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа ПЭМ-125К и спектрофотометра Spexord M-40. Размер наночастиц ZnO определяли по ПЭМ-фотографиям, а так же по электронным спектрам поглощения коллоидного раствора ZnO и электронным спектрам диффузного отражения порошка ZnO/MgO.

Для оценки точности определения значения размера наночастиц ZnO, рассчитываемого из электронных спектров поглощения, было выполнено несколько независимых испытаний образцов. Результаты статистической обработки полученных данных свидетельствуют о том, что ошибка определения радиуса наночастиц ZnO, рассчитанного по электронным спектрам с помощью модели эффективной массы, составляет  $\pm 0,04$  нм. Эта величина соответствует воспроизводимости определения значения радиуса наночастиц оксида цинка данным методом.

Образцы для получения ПЭМ-изображений готовили нанесением капли коллоидного раствора ZnO или суспензии порошка ZnO/MgO в изопропиловом спирте на медную сеточку, покрытую тонкой углеродной пленкой, с последующим высушиванием на воздухе. Для построения гистограмм распределения частиц по размерам использовали выборку из 300 – 400 частиц ZnO на ПЭМ-фотографиях образцов.

Коллоидный раствор наночастиц ZnO получали путем взаимодействия ацетата цинка и гидроксида натрия в изопропанольной среде в соответствии с методикой, описанной в [4, 5]. Для формирования наночастиц ZnO реакционную смесь ( $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 5,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $[\text{NaOH}] = 1,14 \cdot 10^{-2}$  моль/л), приготовленную смешиванием исходных растворов при температуре 273 К, выдерживали в термостате 2,5 ч при температуре 333 К.

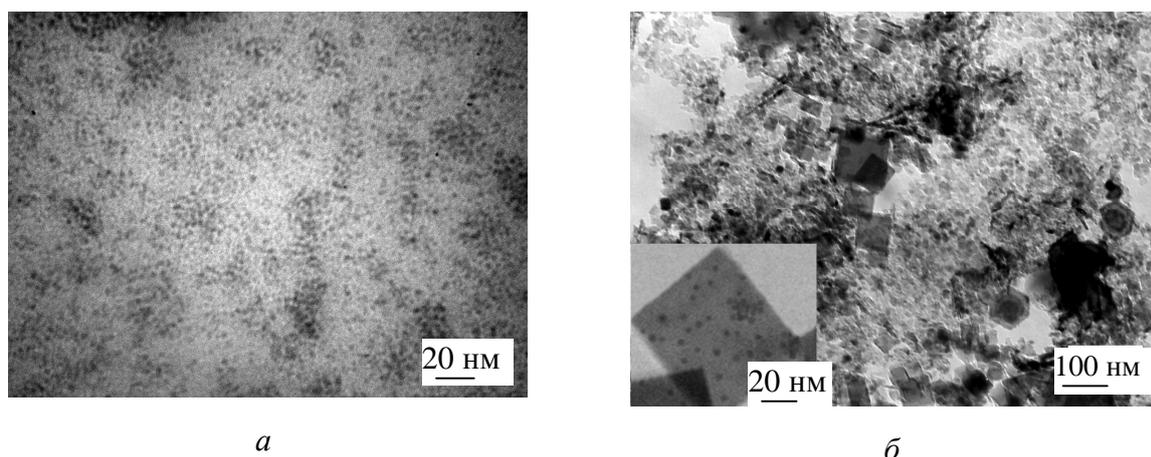
Твердофазный образец ZnO/MgO готовили путем смешивания 27 мл коллоидного раствора наночастиц оксида цинка с суспензией из 1 г MgO и 10 мл изопропилового спирта при температуре 277 К. Полученную смесь выдерживали 15 мин при постоянном перемешивании, после чего ее фильтровали, промывали, высушивали до полного удаления растворителя и прокаливали при 623 К в течение 4 ч.

Содержание оксида цинка в образце ZnO/MgO определяли титриметрическим методом [6]. После нанесения наночастиц ZnO из коллоидного раствора на MgO с последующей обработкой твердофазные образцы были исследованы на содержание оксида цинка. Концентрация нанесенного оксида цинка в образцах составила 0,9 %.

Величину pH растворов определяли с помощью универсального иономера ЭВ-74. pH коллоидного раствора варьировали добавлением раствора уксусной кислоты (0,1 моль/л) в изопропиловом спирте.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены ПЭМ-фотографии наночастиц ZnO, полученных при нанесении на медную сеточку коллоидного раствора непосредственно после его вызревания в течение 2,5 ч (*а*) и суспензии синтезированного образца ZnO/MgO (*б*). Из данных, приведенных на рис. 1, *а*, следует, что наночастицы ZnO из коллоидного раствора имеют практически сферическую форму, средний радиус которых ( $\langle r_i \rangle$ ) составляет 2,0 нм. На ПЭМ-фотографии твердофазного образца ZnO/MgO (рис. 1, *б*) четко выражены крупные частицы MgO (20 – 100 нм), имеющие кубическую структуру, и наночастицы ZnO, распределенные на поверхности носителя. Значение среднего радиуса наночастиц ZnO составляет 2,2 нм. Таким образом, по данным просвечивающей электронной микроскопии после нанесения на MgO размер наночастиц ZnO изменяется незначительно (на 0,2 нм) по сравнению с размером наночастиц в коллоидном растворе. Следует отметить, что точность определения размера наночастиц ZnO в порошке ZnO/MgO ограничивается контрастом на ПЭМ-фотографии между нанесенными частицами оксида цинка и носителем и вызывает некоторые трудности при интерпретации данных [7].

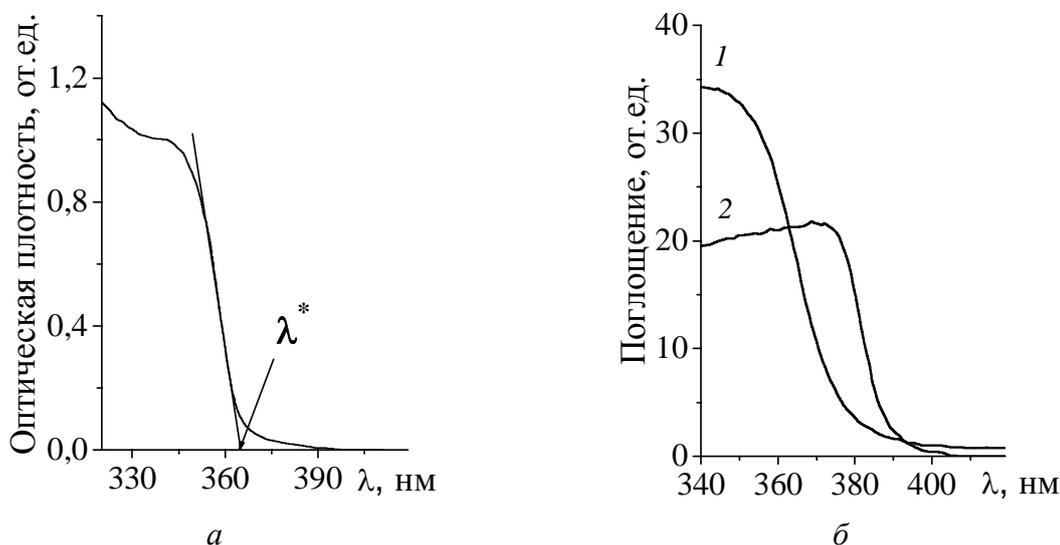


**Рис. 1.** ПЭМ-фотографии наночастиц ZnO: *а* – в коллоидном растворе; *б* – в твердофазном образце ZnO/MgO. Условия синтеза коллоидного раствора наночастиц ZnO:  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 5,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[\text{NaOH}] = 1,14 \cdot 10^{-2}$  моль/л; температура вызревания  $T_v = 333$  К; время вызревания  $t = 2,5$  ч.

На рис. 2 приведены электронный спектр поглощения коллоидного раствора ZnO (*а*) и спектр диффузного отражения порошкообразного образца ZnO/MgO (*б*). Для сравнения на рис. 2, *б* также представлен электронный спектр диффузного отражения макрокристаллического ZnO. Для корректного сравнения спектров образец макрокристаллического ZnO был приготовлен путем смешивания заводского порошка оксида цинка и носителя в изопропанолe с последующей обработкой, описанной выше при получении ZnO/MgO. Содержание ZnO в смеси составляло 1 %. Низкое содержание оксида цинка в избытке непоглощающего оксида магния позволяет минимизировать влияние поверхностного отражения на спектры диффузного отражения [3].

Электронные спектры коллоидного раствора наночастиц ZnO (рис. 2, *а*) и твердофазного образца ZnO/MgO (рис. 2, *б*) характеризуются наличием сдвига края полосы поглощения в коротковолновую область (около 364 нм и 378 нм, соответственно) относительно макрокристаллического ZnO, край полосы поглощения которого находится в

области 388 нм и соответствует ширине запрещенной зоны 3,2 эВ при комнатной температуре [8]. Смещение края полосы поглощения в УФ-область свидетельствует о наличии в исследуемых коллоидном растворе и порошке частиц оксида цинка с размером в пределах так называемого квантового интервала (менее 10 нм), в котором зонная структура оксида цинка является размерозависимой.



**Рис. 2.** *a* – Электронный спектр поглощения коллоидного раствора наночастиц ZnO; *б* – электронные спектры диффузного отражения твердофазного образца ZnO/MgO (1) и 1 %-го макрокристаллического ZnO/MgO (2). Условия синтеза наночастиц ZnO в коллоидном растворе даны в подписи к рис. 1.

Ширину запрещенной зоны наночастиц ZnO в коллоидном растворе и порошкообразных образцах ( $E^*$ , эВ) рассчитывали как энергию, соответствующую длине волны края полосы поглощения ( $\lambda^*$ , нм), по формуле:

$$eE^* = h\nu^* = \frac{hc}{\lambda^*} = \frac{1240}{\lambda^*(\text{нм})},$$

где  $h$  – постоянная Планка ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с);  $c$  – скорость света ( $2,998 \cdot 10^8$  м/с);  $e$  – заряд свободного электрона ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  Дж/эВ). Положение края полосы поглощения определяли экстраполяцией прямолинейного участка спектра до пересечения с осью абсцисс (см. рис. 2, *a*). Край полосы поглощения макрокристаллического ZnO в приготовленном 1 %-ном образце находится около 389 нм, что соответствует ширине запрещенной зоны  $E_g^{bulk} = 3,19$  эВ и практически совпадает с аналогичной величиной для массивного ZnO [8]. Для наночастиц оксида цинка в коллоидном растворе ширина запрещенной зоны составляет около 3,44 эВ, а в порошке ZnO/MgO – 3,31 эВ. Увеличение ширины запрещенной зоны для наночастиц оксида цинка, как следствие проявления квантово-размерных эффектов, указывает на то, что синтезированная твердофазная система ZnO/MgO, как и исходный коллоидный раствор, является квантово-размерной.

Размер частиц ZnO оценивали по величине сдвига края полосы поглощения как решение квадратного уравнения модели эффективной массы, количественно описывающей связь между расширением запрещенной зоны и радиусом наночастиц [9 – 11]:

$$E^*(r) - E_g^{bulk} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2er^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - \frac{0.124e^3}{\hbar^2 (4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)^{-1},$$

где  $r$  – радиус наночастиц ZnO (м);  $E^*$  – энергия локализации экситона на наночастице ZnO (эВ);  $E_g^{bulk}$  – ширина запрещенной зоны макрокристаллического ZnO (значение, полученное нами экспериментально, составляет 3,19 эВ);  $\hbar$  – редуцированная постоянная Планка ( $\hbar = h/2\pi = 1,055 \cdot 10^{-34}$  Дж·с);  $m_e^*$  и  $m_h^*$  – эффективная масса электрона и дырки, соответственно (для ZnO  $m_e^* = 0,26m_e$ ,  $m_h^* = 0,59m_e$ );  $m_e$  – масса свободного электрона ( $9,11 \cdot 10^{-31}$  кг);  $e$  – заряд свободного электрона ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  Дж/эВ);  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость (для ZnO – 8,5);  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная ( $8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м).

Радиус наночастиц ZnO в коллоидном растворе, рассчитанный по величине сдвига края полосы поглощения ( $r_s$ ), составляет  $2,43 \pm 0,04$  нм и несколько превышает величину, определенную по ПЭМ-фотографии. Аналогичный результат получен и для твердофазного образца ZnO/MgO. Значение радиуса наночастиц ZnO, рассчитанное по краю спектра диффузного отражения порошка ZnO/MgO, составляет  $3,31 \pm 0,04$  нм. При этом для твердофазного образца несоответствие размеров наночастиц ZnO, полученных обоими методами, гораздо больше, чем в случае коллоидного раствора. Такой результат обусловлен некоторыми ограничениями, возникающими при использовании модели эффективной массы для расчета размера частиц [7, 10, 11]. С одной стороны, размер частиц зависит от выбора значений параметров модели, например, эффективных масс электрона и дырки. С другой – на формирование спектра поглощения основное влияние оказывает распределение частиц по размерам в целом, а не отдельные наночастицы. Вклад в спектр поглощения от частиц разного размера неодинаков. Несмотря на преобладание частиц среднего размера, значительный вклад в спектр поглощения вносят более крупные частицы, количество которых невелико, однако их суммарный объем больше объема мелких частиц. Поэтому размер частиц, рассчитанный по модели эффективной массы, превышает наиболее вероятное значение размера наночастиц, полученное из анализа данных просвечивающей микроскопии. Для корректного расчета значений среднего и наиболее вероятного размера наночастиц ZnO по электронным спектрам возникает необходимость нахождения функции распределения их по размерам.

Для расчетов функции распределения частиц по размерам на основании электронных спектров используется зависимость интенсивности оптического поглощения ( $A$ ) от количества ( $N$ ) и размера ( $r$ ) наночастиц, описываемая соотношением  $A \propto Nr^3$  [12]. В предельно разбавленных растворах интенсивность поглощения  $A$  при данной длине волны определяется общим числом частиц. Применительно к рассматриваемому в данной работе случаю, это приводит к следующему соотношению [13]:

$$A(r) \propto \int_r^{\infty} \frac{4}{3} \pi r^3 n(r) dr,$$

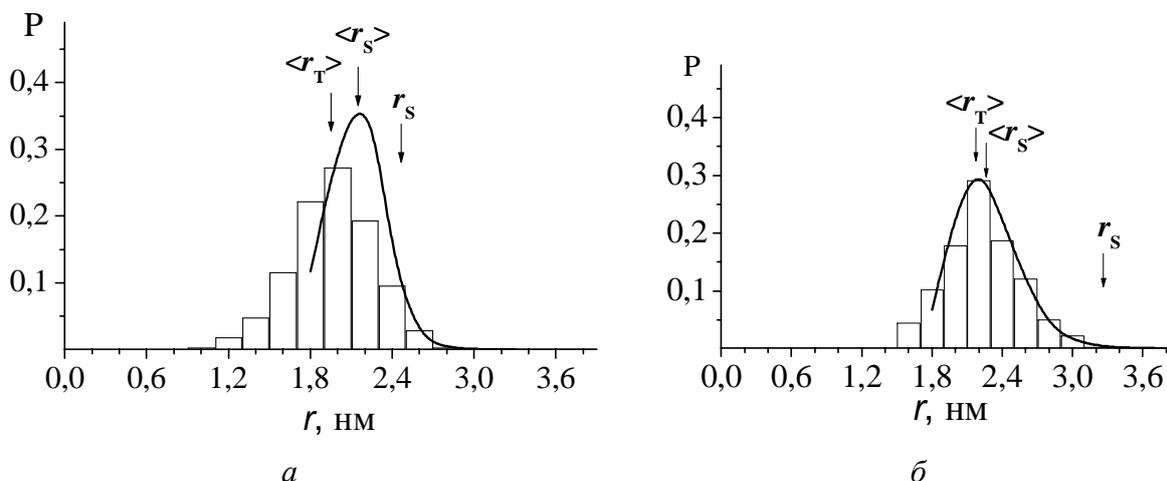
где  $n(r)$  – функция распределения наночастиц по размерам. Данное соотношение справедливо при условии, что наночастицы имеют сферическую форму, и коэффициент поглощения не зависит от их размера. После дифференцирования по  $r$  с учетом, что  $n(r) = 0$  при  $r \rightarrow \infty$  соотношение между функцией распределения частиц по размерам и локальным наклоном спектра поглощения приобретает вид:

$$n(r) \propto -\frac{dA/dr}{\frac{4}{3} \pi r^3}.$$

График нормированной функции распределения наночастиц ZnO по размерам в коллоидном растворе, рассчитанной по прямолинейному участку спектра поглощения,

представлен на рис. 3, *а*. Там же изображена нормированная гистограмма, построенная по данным просвечивающей электронной микроскопии. Из данных, приведенных на рис. 3, *а*, следует, что в коллоидном растворе преобладают наночастицы ZnO с радиусом в интервале 1,6 – 2,4 нм. Наиболее вероятные значения радиуса наночастиц ZnO ( $r^p$ ) в коллоидном растворе, полученные обоими методами, практически совпадают и составляют 2,0 нм по гистограмме и 2,2 нм по графику функции распределения частиц по размерам. Анализ полученных данных свидетельствует о хорошем соответствии расчетов функции распределения наночастиц ZnO по размерам на основании электронного спектра поглощения и ПЭМ-фотографии, что согласуется с данными, приводимыми в литературе [13].

По аналогии со спектром поглощения коллоидного раствора был проанализирован спектр диффузного отражения порошкообразного образца ZnO/MgO. Учитывая низкую концентрацию оксида цинка (до 1 %), систему ZnO/MgO можно принять как разбавленную смесь. На рис. 3, *б* приведен график функции распределения по размерам наночастиц ZnO, нанесенных на MgO, и нормированная гистограмма, полученная по данным ПЭМ-фотографии твердофазного образца. Сопоставление результатов исследования порошка ZnO/MgO двумя методами свидетельствует о соответствии полученных данных. В образце ZnO/MgO большинство наночастиц ZnO имеют радиус в интервале 1,8 – 2,6 нм. Наиболее вероятное значение радиуса наночастиц оксида цинка, рассчитанное по электронным спектрам диффузного отражения образца и с помощью просвечивающей электронной микроскопии, составляет 2,2 нм. Таким образом, можно сделать вывод о корректности использования электронных спектров для определения значения наиболее вероятного размера наночастиц оксида цинка и распределения их по размерам не только в коллоидном растворе, но и твердофазной системе ZnO/MgO.



**Рис. 3.** Нормированное распределение наночастиц ZnO по размерам, полученное из анализа данных просвечивающей электронной микроскопии (гистограмма) и рассчитанное по электронным спектрам (сплошная линия): *а* – для коллоидного раствора; *б* – для твердофазного образца ZnO/MgO. Условия синтеза наночастиц ZnO в коллоидном растворе такие же, как на рис. 1. Условные обозначения:  $\langle r_T \rangle$ ,  $\langle r_s \rangle$  – среднее значение радиуса наночастиц ZnO, рассчитанное по данным ПЭМ и электронной спектроскопии, соответственно;  $r_s$ , нм – значение радиуса наночастиц ZnO, рассчитанное по краю полосы поглощения электронных спектров с помощью модели эффективной массы.

Помимо наиболее вероятного радиуса наночастиц ZnO в коллоидном растворе и порошке ZnO/MgO по электронным спектрам были рассчитаны значения среднего ради-

уса ( $\langle r_s \rangle$ ). Средние значения радиуса наночастиц ZnO, рассчитанные по гистограммам и функциям распределения совпадают с соответствующими наиболее вероятными значениями радиуса как в коллоидном растворе, так и порошке (см. рис. 3).

В таблице сопоставлены размерные характеристики наночастиц ZnO в коллоидном растворе и твердофазном образце ZnO/MgO, рассчитанные по соответствующим ПЭМ-фотографиям и электронным спектрам. Значения среднего радиуса наночастиц оксида цинка в коллоидном растворе и порошке, рассчитанные по электронным спектрам (2,12 нм и 2,26 нм соответственно), практически совпадают с аналогичными величинами, найденными по ПЭМ-фотографиям. Следует отметить, что распределения частиц по размерам, рассчитанные по электронным спектрам имеют несколько меньший разброс, чем гистограммы соответствующих ПЭМ-изображений. Среднеквадратическое отклонение размеров наночастиц относительно среднего ( $\sigma$ ), найденное по электронному спектру поглощения коллоидного раствора, составляет 0,19 нм. В случае порошка ZnO/MgO распределение наночастиц ZnO, рассчитанное по электронному спектру диффузного отражения, практически совпадает с гистограммой (рис. 3, б), а  $\sigma = 0,29$  нм.

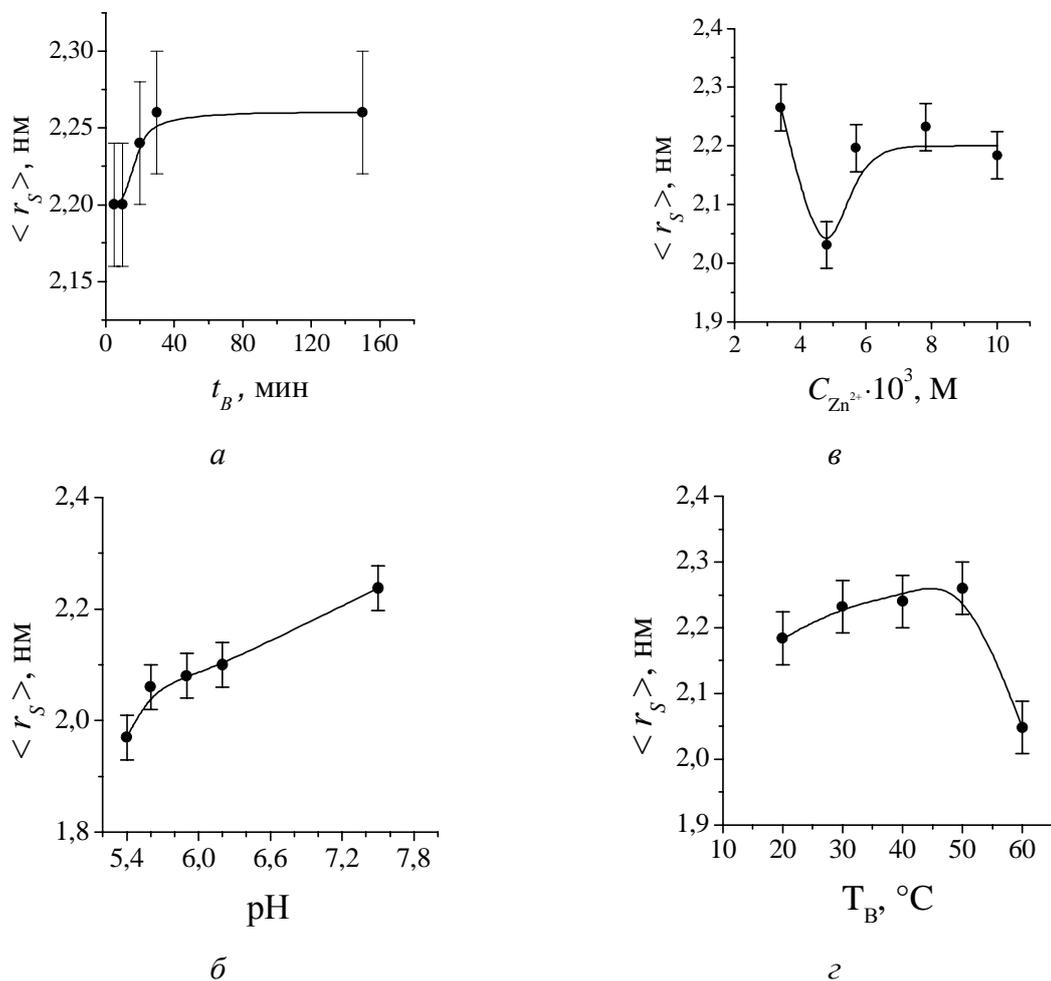
Анализ данных, приведенных на рис. 3 и в таблице, свидетельствует о возможности использования электронной спектроскопии для нахождения размера наночастиц ZnO как в коллоидном растворе, так и твердофазной системе ZnO/MgO. Для определения среднего и наиболее вероятного размера наночастиц, близких к истинным значениям, необходимым условием является расчет функции распределения частиц по размерам, исходя из зависимости интенсивности поглощения от объема наночастиц. Найденные таким образом значения среднего и наиболее вероятного размера наночастиц соответствуют аналогичным величинам, рассчитанным по данным просвечивающей электронной микроскопии. Значение радиуса наночастиц ZnO, полученное с помощью модели эффективной массы по краю полосы поглощения ( $r_s$ ), может быть использовано лишь при сравнительном анализе размеров наночастиц в разных образцах.

**Таблица.** Размерные характеристики наночастиц ZnO в коллоидном растворе и твердофазном образце ZnO/MgO, полученные методами просвечивающей электронной микроскопии и электронной спектроскопии поглощения/диффузного отражения.

Образец	$\langle r \rangle$ , нм		$\sigma$ , нм		$r^p$ , нм		$r_s$ , нм
	ПЭМ	ЭС	ПЭМ	ЭС	ПЭМ	ЭС	
Коллоидный раствор	2,0	2,12	0,30	0,19	2,0	2,2	$2,43 \pm 0,04$
Порошок ZnO/MgO	2,2	2,26	0,32	0,29	2,2	2,2	$3,31 \pm 0,04$

С целью поиска возможности синтеза твердофазных систем ZnO/MgO с различным размером наночастиц оксида цинка нами было изучено влияние условий синтеза коллоидных наночастиц ZnO на их конечный размер в нанесенном состоянии. Варьирование времени вызревания коллоидных частиц ZnO до их нанесения на MgO показало, что основной рост частиц происходит в первые 40 мин, по истечении которых размер нанесенных частиц не меняется (рис. 4, а). Значение pH коллоидного раствора изменяли добавлением разбавленной в изопропанол уксусной кислоты. Перед нанесением на носитель коллоидный раствор вызревал 20 мин. Увеличение pH сопровождается ростом нанесенных наночастиц ZnO (рис. 4, б). Зависимость размера наночастиц ZnO в порошкообразных образцах от концентрации ацетата цинка в коллоидном растворе имеет экстремальный характер. Минимальный размер наночастицы оксида цинка приобретают при концентрации ацетата цинка примерно  $4,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л (рис. 4, в). При увеличении концентрации ацетата цинка в коллоидном растворе до  $5,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л средний радиус

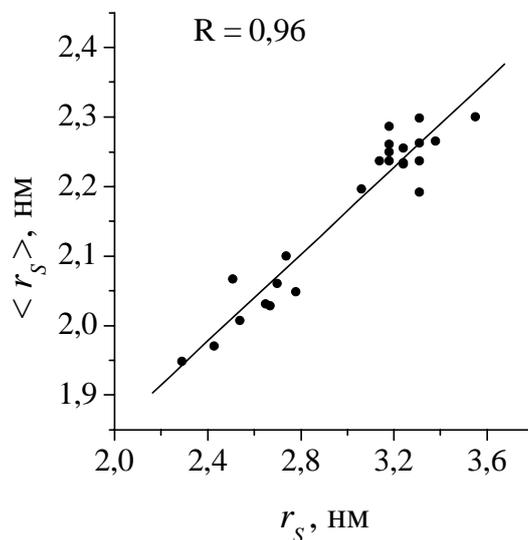
наночастиц ZnO резко возрастает и при бóльших концентрациях практически не изменяется. Наибольшие частицы ZnO образуются при минимальной концентрации ацетата цинка ( $3,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л). Это может быть вызвано тем, что данной концентрации ацетат-ионов недостаточно для стабилизации коллоидных наночастиц ZnO [4] и после добавления основного оксида магния происходит «схлопывание» неустойчивых наночастиц ZnO. Скорее всего такой эффект наблюдается при низких температурах вызревания коллоидного раствора. На рис. 4, *з* приведена зависимость среднего радиуса наночастиц ZnO в твердофазном образце от температуры вызревания коллоидного раствора в течение 15 мин. При температуре вызревания ниже 323 К не успевшие сформироваться в коллоидном растворе наночастицы ZnO резко увеличиваются при введении в реакционную смесь оксида магния. При температуре вызревания 333 К 15 мин достаточно для образования устойчивых наночастиц ZnO, которые сохраняют свой размер после нанесения их на MgO.



**Рис. 4.** Влияние условий синтеза наночастиц ZnO в коллоидном растворе на их размер в системе ZnO/MgO: *а* – времени вызревания,  $t_B$  ( $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 5,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[\text{NaOH}] = 1,14 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $T_B = 333$  К); *б*– pH реакционной смеси ( $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 5,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[\text{NaOH}] = 1,14 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $T_B = 333$  К;  $t_B = 20$  мин); *в* – концентрации  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ( $[\text{ZnAc}_2]:[\text{NaOH}] = 1:1,6$ ;  $T_B = 333$  К;  $t_B = 10$  мин); *з* – температуры вызревания ( $T_B$ ) ( $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 5,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[\text{NaOH}] = 1,14 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $t_B = 15$  мин).

Как следует из полученных результатов, варьирование условий синтеза позволяет получать твердофазные системы ZnO/MgO с разным размером наночастиц ZnO. На

рис. 5 приведена зависимость между оценочной величиной радиуса наночастиц ZnO, найденной по краю полосы поглощения в порошкообразном образце, и значением среднего радиуса наночастиц ZnO, найденным по функции распределения. Учитывая довольно хорошую корреляцию в широком диапазоне данных величин, можно говорить о возможности использования оценочной величины радиуса наночастиц ZnO при предварительном сравнении размера наночастиц оксида цинка в серии образцов ZnO/MgO.



**Рис. 5.** Корреляция между величинами  $r_s$  и  $\langle r_s \rangle$  наночастиц ZnO в твердофазной системе ZnO/MgO.

### Выводы

Предложена методика приготовления низкоразмерных твердофазных систем ZnO/MgO с разным размером наночастиц ZnO путем нанесения предварительно сформированных коллоидных наночастиц оксида цинка на носитель. Показана возможность использования электронной спектроскопии диффузного отражения не только для предварительной оценки размера нанесенных наночастиц ZnO по краю полосы поглощения спектра, но и для нахождения функции распределения их по размерам, что является необходимым условием для расчета значения среднего радиуса наночастиц ZnO. Использование оценочной величины радиуса наночастиц ZnO, найденной по краю полосы поглощения, может быть приемлемым лишь при сравнении серии образцов.

### Литература

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
2. Методы исследования катализаторов / Дж. Томас, К. Синг, Т. Эдмондс и др. Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 302 с.
3. Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения // Успехи физ. наук. – 1965. – Т. 85, № 2. – С. 365 – 380.
4. Bahnemann D.W., Kormann C., Hoffmann M.R. Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: a detailed spectroscopic study // J. Phys. Chem. – 1987. – V. 91, № 14. – P. 3789 – 3798.
5. Bahnemann D.W. Ultrasmall metal oxide particles: preparation, photophysical characterization, and photocatalytic properties // Israel J. Chem. – 1993. – V. 33. – P. 115 – 136.
6. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш. Пер. с нем. – М.: Мир, 1975. – 536 с.
7. Wark M., Kessler H., Schulz-Ekloff G. Growth and reactivity of zinc and cadmium oxide

- nano-particles in zeolites // *Micropor. Mater.* – 1997. – V. 8, № 5 – 6. – P. 241 – 253.
8. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ Справочник / Под. ред. А.В. Новоселовой. – М.: Наука, 1979. – 340 с.
  9. Brus L. Growth and reactivity of zinc and cadmium oxide nano-particles in zeolites // *J. Phys. Chem.* – 1986. – V. 90, № 12. – P. 2555 – 2560.
  10. Influence of organic capping ligands on the growth kinetics of ZnO nanoparticles / E.M.Wong, P.G.Hoertz, C.J.Liang, B.-M.Shi, G.J.Meyer, P.C.Searson // *Langmuir.* – 2001. – V. 17, № 26. – P. 8362 – 8367.
  11. Wong E.M., Bonevich J.E., Searson P.C. Growth kinetics of nanocrystalline ZnO particles from colloidal suspensions // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 120, № 40. – P. 7770 – 7775.
  12. Optical properties of metal clusters / Eds. U. Kreibig, M. Vollmer. Springer Series in Materials Sci. 25. – Berlin, Heidelberg: Springer, 1995. – 552 p.
  13. Pesika N.S., Stebe K.J., Searson P.C. Relationship between absorbance spectra and particle size distributions for quantum-sized nanocrystals // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107, № 38. – P. 10412 – 10415.