УДК 546.561-31

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ПЛЕНОК Cu₂O НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ В РАСТВОРЕ NaOH

© 2019 г. Д. С. Зимбовский¹, Б. Р. Чурагулов¹, А. Н. Баранов^{1, *}

¹Московский 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 NaOH различной концентрации получены пленки состава Cu₂O на поверхности металлической меди и определены оптимальные параметры их формирования. Показано, что гидротермальная обработка медной пластины в 0.3 М растворе NaOH, насыщенном кислородом, при 180°C в течение 1 ч позволяет получать сплошные пленки Cu₂O максимальной толщины на поверхности металлической меди.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, пленки Cu₂O, 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 $2.0-2.2 \, \text{эB}. \, \text{Cu}_2\text{O}$ 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 Cu₂O 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 Cu²⁺ 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 варьирования 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: $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, CuSO₄. В результате окислительно-восстановительного взаимодействия между ионами Cu²⁺ и металлической медью на поверхности пластины образовывалась пленка состава Си₂О. 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 Cu_2O на поверхности медных пластин в растворе NaOH без добавления дополнительных окисляющих агентов. В качестве окислителя выступает кислород, при-



Рис. 1. Микрофотографии, полученные с помощью растрового электронного микроскопа: a - медная пластина после обработки в 0.3 М растворе NaOH, $\delta - в 3 M$ растворе NaOH.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза пленок Cu₂O на поверхности металлической меди в качестве подложки использовали медные пластины (марка M1, 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°С 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 ($\lambda_{CuK_{\alpha}} = 1.54178$ Å). 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 M) до 4 мкм (3 M) [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 Cu_2O (карточка JCPDS № 78-2076). Интенсивности пиков фазы Cu_2O увеличиваются с повышением концентрации NaOH от 0.05 до 0.3 M, достигая максимального значения, и далее уменьшаются при концентрациях от 0.5 до 3 M (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 фононным модам Cu₂O. Данные максимумы соответствуют КР-фононной моде $2\Gamma_2^-$ (218 см⁻¹), а также дипольным фононам $\Gamma_{15}^{-(1)}$ (150 см⁻¹) и $\Gamma_{15}^{-(2)}$ (630 см⁻¹), где $\Gamma_{15}^{-(2)}$ является главной ионной модой кристалла. Пик при 413 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 Cu₂O от концентрации раствора щелочи.

окисления металлической меди кислородом

$$4Cu + O_2 \rightarrow 2Cu_2O_2$$

окисления-восстановления с участием гидроксид анионов

• •

$$2Cu + 2OH^{-} - 2e \rightleftharpoons Cu_{2}O + H_{2}O,$$
$$Cu + OH^{-} - \overline{e} \rightleftharpoons CuOH,$$
$$O_{2} + 2H_{2}O + 4\overline{e} \rightleftharpoons 4OH^{-},$$
$$2CuOH \rightleftharpoons Cu_{2}O + H_{2}O.$$

Из вышеприведенных уравнений видно, что количество образующейся фазы Cu₂O 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 Cu₂O увеличивается с ростом концен-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 55 № 6 2019

трации щелочи до 0.3 М. Дальнейшее увеличение концентрации NaOH приводит к уменьшению количества оксида вследствие образования раствори-

мого комплекса $Cu(OH)_4^{2-}$ [14]

$$Cu_2O + 6OH^- + H_2O - 2\overline{e} \rightarrow 2Cu(OH)_4^{2-}$$

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 8×10^{-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 Cu_2O на поверхности металлической меди. Наибольшее содержание фазы Cu_2O на поверхности подложки достигается обработкой медной фольги при 180°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

- 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.
- 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.
- Luo J., Steier L., Son M.K., Schreier M., Mayer M.T., Grätzel M. Cu₂O Nanowire Photocathodes for Efficient and Durable Solar Water Splitting // Nano Lett. 2016. V. 16. № 3. P. 1848–1857.
- Xi Q., Liu L., Gao G., Yang W., Zhou H., Wu C., Zhao Y., Wang L., Xu J. Shape Evolution of Cu₂O Crystals Prepared by Surfactant-Free Electrodeposition // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. № 7. P. 332–335.
- Niu L., Kang Z. Spray Deposition Process to Fabricate Cu₂O 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 Cu₂O 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.

- Pan L., Zou J.J., Zhang T., Wang S., Li Z., Wang L., Zhang X. Cu₂O Film via Hydrothermal Redox Approach: Morphology and Photocatalytic Performance // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 30. P. 16335–16343.
- Dong X., Wang K., Zhao C., Qian X., Chen S., Li Z., Liu H., Dou S. Direct Synthesis of RGO/Cu₂O Composite Films on Cu Foil for Supercapacitors // J. Alloys Compd. 2014. V. 586. P. 745–753.
- 9. Зимбовский Д.С., Чурагулов Б.Р. Пленки Cu₂O и CuO, полученные методами химического и анодного окисления на поверхности медной фольги // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 7. С. 694–702.
- 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 Reac-

tion: Identification of Cu^{III} 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: ввод. в действие с 01.07.05.