Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби

УДК 620.3

На правах рукописи

МАРХАБАЕВА АЙЫМКУЛ АЛИХАНОВНА

Получение наноструктурированных материалов на основе оксидов цинка, вольфрама и исследование их свойств

6D074000 – Наноматериалы и нанотехнологии

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научный консультант: д.ф.-м.н,
профессор Х.А. Абдуллин
Зарубежный научный консультант:
PhD, assistant professor N. Nuraje
Chemical Department, Texas Tech
University, Texas, USA

Республика Казахстан
Алматы, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ……..	4
	ВВЕДЕНИЕ……	5
1	**ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**……	11
1.1	Очистка сточных вод от органических красителей с помощью фотокатализаторов……	11
1.2	Принцип и механизм очистки воды от загрязнителей с помощью фотокатализа……	12
1.3	Основные полупроводниковые оксиды металлов для фотокатализа……	15
1.3.1	Оксид цинка…….....	17
1.3.2	Оксид вольфрама…….....	18
1.3.3	Вольфрамат цинка……..	21
1.4	Электрохимические суперконденсаторы и псевдоконденсаторы…..	23
1.5	Электроды для суперконденсаторов на основе переходных оксидов металлов…….....	27
1.6	Оксид вольфрама для электрохимического хранения энергий…….	28
1.7	Перспективы применения материалов на основе оксидов цинка…….	30
1.8	Постановка задачи……..	31
2	Методика эксперимента…….	33
2.1	Химические реактивы…….....	33
2.2	Гидротермальный синтез нанопорошков $ZnWO_4$ и WO_3 для фотокатализа……	33
2.3	Синтез нанопорошков оксида вольфрама для суперконденсаторов	35
2.4	Определение фотокаталитической активности…….....	38
2.5	Техника получения электродов для конденсаторов и электрохимические измерения……..	40
2.6	Измерение электрических и оптических свойств поликристаллических пленок ZnO.....	40
2.7	Аналитические методы исследования, использованные в работе….	41
3	Свойства нанопорошков на основе оксида вольфрама и цинка для фотокатализа……	46
3.1	Свойства и основные характеристики нанопорошков $ZnWO_4$ и WO_3……..	46
3.2	Фотокаталитическая активность нанопорошков $ZnWO_4$ и WO_3……	58
4	Синтез и свойства наночастиц оксида вольфрама и электроды для	

хранения энергии…… 66

4.1 Синтез и характеристики наночастиц оксида вольфрама и восстановленного оксида вольфрама…… 66

4.2 Электрохимические свойства электродов для конденсаторов на основе оксида вольфрама……... 71

5 Влияние термических и плазменных обработок на фотолюминесценцию пленок оксида цинка……. 77

ЗАКЛЮЧЕНИЕ…….. 88

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ ……..…. 90

ПРИЛОЖЕНИЕ А – Список опубликованных статей……. 101

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В данной работе использованы следующие термины с соответствующими определениями:

ZnO	–	Оксид цинка
WO_3	–	Оксид вольфрама
$ZnWO_4$	–	Вольфрамат цинка
СЭМ	–	Сканирующая электронная микроскопия
ПЭМ	–	Просвечивающая электронная микроскопия
ASC	–	Asymmetric supercapacitor (Асимметричные суперконденсаторы)
ЗП	–	Зона проводимости
ВЗ	–	Валентная зона
ФЛ	–	Фотолюминесценция
ФК	–	Фотокаталитическая активность
ФП	–	Фундаментальное поглощение
CV	–	Cyclic voltammetry (Циклическая вольтамперометрия)
GCD	–	Galvanostatic charge discharge (Гальваностатические измерения заряда/разряда)
EIS	–	Electrochemical impedance spectroscopy (Электрохимическая импедансная спектроскопия)
EDS	–	Energy dispersive x ray spectroscopy (Энерго-дисперсионный рентгенфлуоресцентный анализ)
EDLC	–	Electric double layer capacitor (Конденсаторы с двойным электрическим слоем)
CPE	–	Constant phase element (Постоянный фазовый элемент)
TCO	–	Transparent conductive layer (Прозрачный проводящий оксид)
PPC	–	Persistent photoconductivity (Замороженная фотопроводимость)
NBE	–	Near band emission (Излучение вблизи края запрещенной зоны
DLE	–	Deep level emission (Излучение через глубокие уровни)

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы

Диссертационная работа посвящена экспериментальному получению эффективных нанопорошков на основе вольфрамата цинка и оксида вольфрама для решения проблем очистки воды от органических соединений, наночастиц оксида вольфрама и восстановленного вольфрама для разработки электродов электрохимического хранения энергии, а также исследованию оптических и электрических свойств наноструктурированных поликристаллических пленок оксида цинка, обработанных в плазме водорода, перспективных для применения в люминофорах и газовых сенсорах.

Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы (задачи)

Оксидные полупроводники, такие, как оксид цинка ZnO, оксид вольфрама WO_3, вольфрамат цинка $ZnWO_4$ и композиты на их основе имеют большие потенциальные возможности для применения во многих областях, таких, как конденсаторы, фотокатализаторы, различные сенсоры, газовые датчики и т.п.

В настоящее время загрязнение воды различными органическими красителями и соединениями являющиеся отходами промышленных источников (например, текстильная промышленность, бумажная и целлюлозная промышленность, промышленности по производству красителей, фармацевтическая промышленность и т.д.) является важной экологической проблемой. Также органические токсичные отходы очень опасны для организмов, живущих в водных средах, и разработка эффективных методов очистки от этих органических загрязнителей с целью сохранения и защиты природы привлекают большое внимание исследователей во всем мире.

Был разработан ряд технологий к проблеме очистки воды, такие, как флокуляция, обратный осмос и адсорбция активированным углём, фотокатализ и т.д. Среди этих методов гетерогенный фотокатализ является многообещающим подходом для деградации большого количества органических загрязнителей, поскольку его экономическая эффективность основана на использовании солнечной энергии.

На данный момент накоплено значительное количество информации о процессе фотокаталитической минерализации, и среди различных фотокатализаторов оксиды металлов показывают сравнительно хорошую эффективность к фотокаталитическим процессам. Фотокаталитическая эффективность зависит от многих параметров, таких, как концентрация и типы красителей, уровень кислотности раствора, также от методов синтеза катализаторов, определяющие морфологию и свойства частиц полупроводниковых фотокатализаторов. Важным параметром фотокатализатора является ширина его запрещенной зоны. Многие эффективные фотокатализаторы, такие, как диоксид титана, оксид циркония и т. д., имеют большую ширину запрещенной зоны, что приводит к низкому коэффициенту поглощения в видимой области света. В то же время

полупроводники с относительно низкой шириной запрещенной зоны E_g часто являются нестабильными в водной среде и подвержены фотокоррозии.

Основанием для разработки темы является, то, что хотя фотокатализ интенсивно исследуется во всем мире, существует проблемы с выбором полупроводников, которые удовлетворяют всем требованиям, таким, как высокий коэффициент поглощения солнечного спектра и высокая стабильность в водной среде и к солнечному излучению, низкая стоимость и безвредность.

Еще одно применение полупроводниковых оксидов металлов - это разработка суперконденсаторов для электрохимического хранения энергии. Энергия в форме электричества, генерируемого с использованием возобновляемых ресурсов, таких как ветер, приливы и солнечная энергия, вносит заметный вклад и сыграет в будущем важную роль в мировых потребностях в энергии, путем: i) предоставления огромного потенциала для энергоснабжения и преодоления проблем, связанных с будущей нехваткой энергии из-за ожидаемого удвоения мирового энергопотребления в течение следующих 50 лет и ii) использования источников энергии с низким или даже нулевым уровнем выбросов для решения фундаментальных проблем, связанных с использованием ископаемого топлива в стремлении сократить выбросы парниковых газов. Однако практичность использования возобновляемых источников энергии в качестве чистых и эффективных источников энергии для удовлетворения растущих потребностей зависит от развития и разработки универсальных систем накопления энергии / энергоснабжения. Такие системы должны быть способны хранить и доставлять энергию с более длительным временем жизненного цикла и с широкими диапазонами плотности мощности и плотности запасаемой энергии, чтобы реагировать на присущую прерывистость потребностей в электропитании.

Наряду с различными технологиями накопления и преобразования энергии, такими, как аккумуляторы, которые хорошо подходят для запасания и высвобождения энергии, однако имеют длительные времена зарядки/разрядки и сравнительно низкую плотность мощности, суперконденсаторы также рассматриваются в качестве важного класса технологии накопления энергии, которая интенсивно развивается в настоящее время. Эта технология играет центральную роль в технике накопления и доставки энергии и отличается от аккумуляторов способностью очень быстро запасать и высвобождать энергию в течение коротких периодов зарядки/разрядки, она обеспечивает качество электропитания, а также безопасность и работоспособность других технологий накопления энергии путем регулирования пикового напряжения и смещения нагрузки в случае колебаний мощности и применения импульсной мощности.

Функционирование суперконденсаторов основано на хранении и высвобождении электрических зарядов, и, в соответствии с механизмом накопления заряда, суперконденсаторы подразделяются на три основных типа. Во-первых, это электро-химические конденсаторы с двойным заряженным слоем (EDLC), в которых электрические заряды накапливаются электростатически на поверхности раздела электрод/электролит, в них

электроды изготавливаются преимущественно из углеродных материалов. Во-вторых, псевдоконденсаторы (ПК), в которых электрические заряды накапливаются посредством быстрых фарадеевских обратимых окислительно-восстановительных реакций на поверхности или на малой глубине активных материалов. В-третьих, это асимметричные суперконденсаторы (ASC), которые состоят из электрода аккумуляторного типа (катод) и электрода конденсаторного типа (анод).

В суперконденсаторах и электродах батарейного типа для ASC часто используются оксиды переходных металлов. В последние годы для этой цели были интенсивно исследованы оксиды различных металлов, таких как железо, никель, кобальт, серебро, марганец, медь и рутений. Оксид рутения, RuO_2, обладает весьма высокой удельной емкостью [1] и рассматривается как один из наиболее перспективных оксидов переходных металлов для применения в псевдоконденсаторах. Однако, несмотря на его большую удельную емкость и отличные электрохимические характеристики, токсичность для окружающей среды и высокая стоимость RuO_2 создают препятствия его более широкой коммерциализации. Другие оксиды переходных металлов также показали многообещающие характеристики в качестве электродных материалов для суперконденсаторов, но их электрохимические свойства еще необходимо улучшить, чтобы удовлетворить требования коммерческого применения.

Оксид цинка и наноразмерные структуры на его основе являются перспективными для применения во многих областях, таких как светоизлучающие диоды (LED), газовые сенсоры, биосенсоры, пьезоэлектрические структуры, тонкопленочные транзисторы [2, 3].

Высоко проводящие пленки ZnO также перспективны в качестве TCO (прозрачный проводящий оксид) слоев для изготовления тонкопленочных солнечных элементов и прозрачных электронных компонентов. Свойства пленок оксида цинка могут быть настроены с помощью различных технологических обработок для получения требуемых характеристик.

В связи с широкими возможностями применения оксидных полупроводников развитие методов направленного синтеза с заданными свойствами является все еще актуальной темой.

Таким образом, **обоснованием проведения данной научно-исследовательской работы** является поиск эффективных наноматериалов на основе оксидов цинка и вольфрама для очистки воды от органических соединений, электродов суперконденсаторов и люминофоров.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами фундаментальных научно-исследовательских работ (НИР) по научно-технической программе: № гос.рег. 0118РК00202 «Разработка технологий получения наноструктурированных оксидных полупроводников для широкого спектра применения» (2018-2020 гг.) и № гос.рег. 0115РК00520 «Синтез и исследование свойств фотокаталитических материалов на основе наноструктурированных полупроводников» (2015-2017 гг.).

Объекты исследования – фотокаталитические нанопорошки $ZnWO_4$, WO_3, электроды для конденсаторов из WO_3 и восстановленного WO_3. наноструктурированные поликристаллические пленки ZnO.

Предметом исследования является развитие методов получения наноматериалов на основе ZnO, WO_3 и $ZnWO_4$ и изучение их структуры, фотокаталитических, электрохимических, электрических и оптических свойств.

Целью диссертационной работы является развитие экспериментальных методов направленного синтеза наночастиц на основе оксидов цинка и вольфрама, пригодных для фотокаталитического разложения органических соединений и создания электродов для электрохимического хранения энергии, а также разработка методов улучшения электрических и фотолюминесцентных свойств наноструктурированных пленок ZnO.

Для реализаций указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

- Разработать режимы синтеза наночастиц на основе оксидов цинка и вольфрама с необходимыми свойствами;
- Изучить влияние свойств полученных материалов на фотокаталитическую активность образцов и на основе этого осуществить выбор оптимальных технологических условий синтеза;
- Разработать методы получения нанопорошков оксида вольфрама для изготовления электродов суперконенсаторов, исследовать их характеристики и разработать методы достижения высоких электрохимических параметров электродов;
- Изучить влияние различных технологических обработок на оптические и электрические свойства наноструктурированных поликристаллических пленок ZnO.

Научная новизна работы:

- обнаружен положительный эффект водородной обработки на фотокаталитическую активность образцов WO_3: фотокаталитическая активность исходного оксида WO_3 после восстановительной термообработки в атмосфере водорода при 450^{o}C увеличивалась более чем в два раза;
- синтезирован материал $W@WO_3$ со структурой «металлическое ядро-оксидная оболочка», состоящий из наночастиц вольфрама, покрытых тонким слоем оксида, полученный материал проявляет высокие электрохимические характеристики: электроды из $W@WO_3$ продемонстрировали емкость 272 Ф $г^{-1}$, тогда как емкость электродов из исходного оксида WO_3 составляла 56.8 Ф $г^{-1}$;
- обнаружено, что восстановление моноклинной модификации WO_3 приводит к формированию стабильной фазы вольфрама, в то время как восстановление гексогонального h-WO_3 приводит к преимущественному формированию метастабильного вольфрама beta-W;
- обнаружены обратимые изменения интенсивности межзонной ФЛ, которые коррелируют с изменениями электронной проводимости в образцах ZnO после кратковременной (3 минуты) обработки в водородной

высокочастотной плазме: интенсивность ФЛ и электронная проводимость уменьшаются синхронно при выдержке образцов в темноте и увеличиваются при ультрафиолетовом освещении образцов.

Положения, выносимые на защиту:

- фотокаталитическая активность образцов WO_3 может быть существенно увеличена путем термической обработки в водородной атмосфере, что связано с формированием кислородных вакансий в материале;
- высокая удельная емкость электродов из WO_3 достигается формированием структур $W@WO_3$, имеющих металлическое ядро, покрытое тонким слоем оксидной оболочки, структуры $W@WO_3$ получены путем восстановления наночастиц оксида вольфрама при температурах >450°C в водородной атмосфере, при проведении процесса восстановления оксида вольфрама в оптимальных условиях емкостные характеристики структур $W@WO_3$ в 5-7 раз превышают характеристики исходного оксида;
- гексагональная фаза h-WO_3 может быть синтезирована методом пиролиза аэрозоля при температурах <500°C, пиролиз при более высоких температурах приводит к получению моноклинного WO_3, водородное восстановление гексагонального WO_3 позволяет формировать метастабильную фазу beta-W, а водородное восстановление моноклинного WO_3 позволяет получать стабильную фазу металлического вольфрама;
- значительное увеличение интенсивности межзонной фотолюминесценции и одновременный рост электрической проводимости в наноструктурированных пленках ZnO достигается в результате кратковременной их обработки в водородной плазме за счет формирования в пленках высокой концентрации мелких доноров.

Практическая значимость исследования. Результаты, представленные в данной работе, расширяют представление о фотокаталитических процессах с использованием наноматериалов из ZnO, WO_3 и $ZnWO_4$. Эти материалы могут быть использованы для очистки воды от промышленных отходов, таких, как различные органические соединения, в частности, красители, присутствие которых в водах является существенной экологической проблемой. Разработка электродных материалов для суперконденсаторов важна для решения проблем эффективного хранения и использования электрической энергии при эксплуатации широкого круга устройств и оборудования. Обнаруженный эффект увеличения интенсивности ФЛ и рост электрической проводимости пленок ZnO в результате кратковременной обработке в водородной плазме пленок ZnO, и обнаружение чувствительности фотолюминесцентных и электрических свойств образцов ZnO от ультрафиолетовой засветки может быть использовано для создания различных датчиков.

Личный вклад автора. Представленные результаты исследований данной работы получены автором. Комплекс экспериментальных измерений по исследованию оптических, рентгеноструктурных и электрохимических характеристик проводилось автором лично. Исследование морфологии поверхности с помощью сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ)

электронной микроскопии получены при содействии сотрудников Техасского технического университета, факультет химической инженерии (г. Лаббок, шт. Техас, США). Обсуждение и анализ полученных данных проводился совместно с научным руководителем д.ф.-м.н, профессором Х.А. Абдуллин и зарубежным консультантом PhD, ассистент профессор Нуршат Нураджи.

Апробация проведенных исследований. Результаты данной работы обсуждались и докладывались на следующих международных и зарубежных конференциях, семинарах: 9-ая Международная научная конференция «Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование». г. Алматы, КазНУ им. аль-Фараби. 2016; 4-ая международная конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов (Сарсембиновские чтения)». г. Алматы, КазНУ им. аль-Фараби. 2016 г; Международные Сатпаевские чтения «Конкурентоспособность технической науки и образования» РК, г. Алматы, КазНТУ им. К.И.Сатпаева. 2016 г; 8 Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, Россия,2016; Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2016): International Congress, October 2–7, 2016, Tomsk, Russia—Tomsk, 2016; Международная научно-техническая и научно-методическая конференция «Современные технологии в науке и образовании» СТНО-2017. Рязань 2017; 18th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter. Tomsk. Russia. 2018; 11-ая Международная научная конференция «Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование». г. Алматы, КазНУ им. аль-Фараби. 2018; Second Annual Meeting of Kazakh Physical Society, Kazakh British Technical university, Almaty, 6-8 June.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 20 печатных работ, из них 2 статьи, входящие в информационный ресурс Scopus (Elsevier, Нидерланды), 1 статья, входящая в базу данных Web of Science (Clarivate Analytics, США), 3 в научных изданиях, рекомендованных в ККСОН МОНРК, 1 статья в журналах РИНЦ, 1 статья в казахстанских изданиях на английском языке и 12 тезисов и докладов в трудах международных конференции.

Объем и структура диссертации Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, заключения и списка литературы, содержащего 189 наименований. Работа изложена на 101 страницах машинописного текста, включая 61 рисунка, 3 таблицы и 1 приложение.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Очистка сточных вод от органических красителей с помощью фотокатализаторов

Одной из важнейших задач является борьба с возрастающим загрязнением окружающей среды, в частности, серьёзную озабоченность вызывает загрязнение воды. В настоящее время в связи с широким развитием промышленности, сельского хозяйства, а также из-за недостаточного применения технологий обеззараживания отходов, а иногда и прямым сбросом жидких отходов, запасы питьевых вод значительно сокращаются, падает качество воды. Поэтому весьма остро стоит проблема сохранения и повышения качества питьевых вод.

Химическая промышленность играет значительную роль в развитии человеческой цивилизации, но обширные антропогенные и промышленные процессы привели к появлению большого количества химических веществ в окружающей среде, несущих потенциальный вред для многих экосистем. К загрязняющим, экологически вредным веществам относятся красители, пестициды, поверхностно-активные вещества, хлорорганические вещества и т. д. Органические красители стали неотъемлемой частью во многих сферах промышленности и 15% таких красителей во всем мире теряются в промышленных сточных водах в процессе производства и применение.

Большое количество органических красителей используется в бумажной, текстильной, пищевой индустрии и в косметической промышленности. Отходы попадают в водные ресурсы, что наносит необратимый вред окружающей среде. Более 70 000 тон красителей производится ежегодно, около ~15 % остатков красителей выбрасываются в водные источники. Синтетические красители с трудом подвергаются биологическому разложению, и окрашивание водных ресурсов и приводит к меньшему поглощению солнечного излучения, что может нанести вред экологии водных биосистем.

Первоначально, необходимость разработки технологий по деградации красителей объяснялось необходимостью очистки сточных вод от загрязнений текстильной промышленности [4-6], которые ответственны за 15% мирового производства красителей [7]. Также кожная [8], бумажная [9], пищевая промышленность [10] и промышленность по окрашиванию волос [11] являются производителями красителей.

В настоящее время для очистки сточных вод были предложены такие методы, как адсорбция, ультрафильтрация, биосорбция, ионный обмен, хлорирование и озонирование. Однако эти методы имеют свои преимущества и недостатки. Например, адсорбция, ультрафильтрация, биосорбция, ионный обмен приводят к превращению загрязнителя из одной фазы в другую и к появлению вторичного загрязнителя. Хлорирование и озонирование не являются экономическии выгодными. Соответственно задача разработки новых методов и материалов для очистки водных ресурсов от жидких промышленных

и сельскохозяйственных отходов, задача разработки новых методов повышения качества воды в настоящее время является весьма актуальной.

Еще одна причина повышенного интереса к применению фотокатализа заключается в том, что процесс дает возможность использования солнечного света для очистки воды. Поэтому перспективным методом, имеющим высокий потенциал масштабирования и применения в промышленных масштабах, является метод фоторазложения органических загрязнений воды при естественном солнечном освещении с помощью фотокаталитических материалов [12, 13]. В странах с высокой солнечной активностью использование солнечного света для фотокатализа будет экономический выгодным, так как солнечный свет содержит ~42 % видимого и ~5 % ультрафиолетового излучения, который бесплатен и неисчерпаем.

Можно выделить следующие преимущества фотокаталитического разложения органических загрязнений с помощью солнечного излучения: (i) быстрый и селективный способ разложения органических и токсичных веществ преобразованием их в CO_2 и H_2O без промежуточных вредных соединений; (ii) возможность проведение процесса при температуре окружающей среды; (iii) использование неисчерпаемого ресурса - солнечного света; (iv) не требуется дорогостоящего оборудования или сложных процессов, таких, как коагуляция или фильтрация; (v) экономический эффективная зеленая технология.

1.2 Принцип и механизм очистки воды от загрязнителей с помощью фотокатализа

В процессе фотокаталитической реакции происходит образование электронно-дырочных пар на поверхности полупроводника под действием света и дальнейшее протекание окислительно-восстановительных реакций с участием органических загрязнений, что приводит к их разложению [14, 15]. Под действием света фотоиндуцированные электроны переходят в зону проводимости (ЗП), в то время как дырки находятся в валентной зоне (ВЗ), как показано на рисунке 1. Для того, чтобы электроны проводимости перешли из зоны валентной в зону проводимости, необходима энергия, равная или больше ширины запрещенной зоны полупроводника. Это энергия передается с помощью облучения солнечным светом. После того, как электроны перешли в зону проводимости, они могут вступать в восстановительные фотокаталитические реакции. Дырки в свою очередь могут вступать в окислительные фотокаталитические процессы. Наряду с рождением электронно-дырочных пар возможен и процесс рекомбинации носителей зарядов. Для эффективного разложения органических соединений процесс генерации носителей заряда (стрелка вверх) должен быть намного вероятнее, чем процесс их рекомбинации (стрелка вниз).

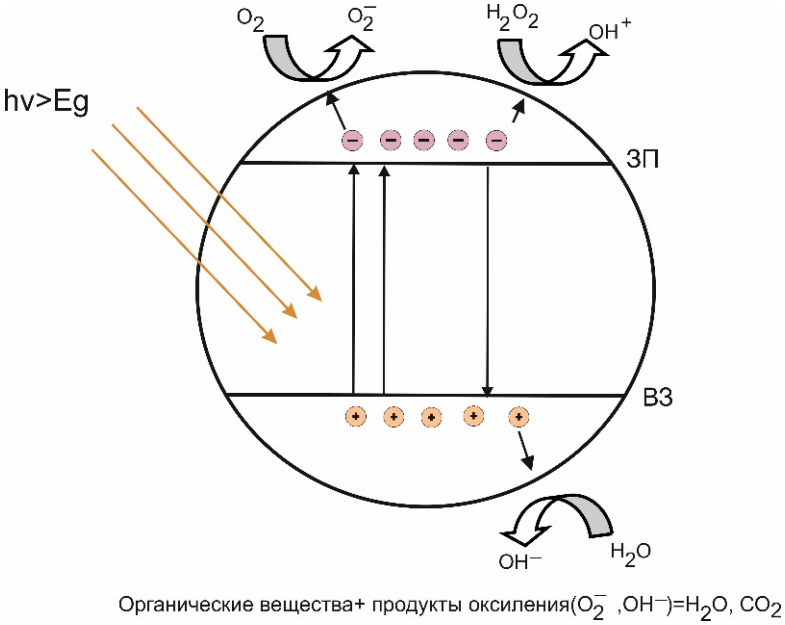


Рисунок 1 - Схематическое изображение окислительно-восстановительных реакций красителя в присутствии фотокатализатора под солнечным излучением

Многие авторы исследовали фотокаталитические реакций с известным фотокатализатором - диоксидом титана и показали возможные происходящие реакции. Например, Amy L. Linsebigler и другие [16] изучали механизм и принцип фотокатализа на поверхности диоксида титана. Konstantinon и Albanis [4] провели обзор исследований фотокаталитической деградации азокрасителей при помощи TiO_2. Эти авторы обсуждали механизм фотодеградации с точки зрения фотокаталитического окисления и фотосенсибилизированного окисления. Согласно фотокаталитическому окислению, соответствующие реакции на поверхности полупроводника, вызывающие разложение красителей, выглядит следующим образом [1, 2]:

$$TiO_2 + hv(UV) \rightarrow TiO_2(e^-_{ЗП} + h^+_{ВЗ}) \quad (1)$$

$$TiO_2(h^+_{ВЗ}) + H_2O \rightarrow TiO_2 + H^+ + OH^{\cdot} \quad (2)$$

$$TiO_2(h^+_{ВЗ}) + OH^- \rightarrow TiO_2 + OH^{\cdot} \quad (3)$$

$$TiO_2(e^-_{ЗП}) + O_2 \rightarrow TiO_2 + O_2^{-\cdot} \quad (4)$$

$$O_2^{-\cdot} + H^+ \rightarrow HO_2^{\cdot} \quad (5)$$

$$\text{Краситель} + OH^{\cdot} \rightarrow \text{продукты деградации} \quad (6)$$

$$\text{Краситель} + h^+_{ВЗ} \rightarrow \text{продукты процесса окисления} \quad (7)$$

$$\text{Краситель} + e^-_{CB} \rightarrow \text{продукты процесса восстановления} \quad (8)$$

Механизм фотосенсибилизированного окисления отличается от фотокаталитического окисления. В этом случае поглощение видимого света вызывает возбуждение в адсорбированном красителе с последующим переносом электронов из возбужденной молекулы красителя в зону проводимости TiO_2, в то время как краситель превращается в катионные радикалы красителя (краситель$^{\cdot+}$), и механизм деградации должен быть следующим:

$$\text{Краситель} + hv \rightarrow \text{краситель}^* \quad (9)$$

$$\text{краситель}^* + TiO_2 \rightarrow \text{краситель}^{\cdot+} + TiO_2(e^-_{ЗП}) \quad (10)$$

$$TiO_2(e^-_{ЗП}) + O_2 \rightarrow O^{\cdot}_2 + TiO_2 \quad (11)$$

$$\text{краситель}^{\cdot+} + OH^- \rightarrow \text{краситель} + OH^{\cdot} \quad (12)$$

$$\text{краситель} + 2OH^{\cdot} \rightarrow H_2O + \text{продукты оксиления} \quad (13)$$

$$O^{\cdot-}_2 + H^+ \rightarrow HO^{\cdot}_2 \quad (14)$$

$$HO^{\cdot}_2 + H^+ + TiO_2(e^-_{ЗП}) \rightarrow H_2O_2 + TiO_2 \quad (15)$$

$$H_2O_2 + TiO_2(e^-_{ЗП}) \rightarrow OH^{\cdot} + OH^- + TiO_2 \quad (16)$$

$$\text{краситель}^{\cdot+} + O^{\cdot-}_2 \rightarrow \text{продукты деградации} \quad (17)$$

$$\text{краситель}^* + {}^{\cdot}OH \rightarrow \text{продукты деградации} \quad (18)$$

Дырки имеют положительный заряд и вступают в реакцию с молекулами воды, поэтому могут образовывать ОН и H^+ ионы, в то время как электроны взаимодействуют с растворенным кислородом и могут образовать O_2^-, который в свою очередь может дальше взаимодействовать с молекулами воды, чтобы образовать гидроксидные ионы OH^- или пероксидные радикалы ООН. Пероксидные радикалы соединяются с ионами H^+ с образованием ОН и OH^-, а дырки окисляют OH^- до ОН. Таким образом, все виды реакции в конечном итоге способствуют образованию ОН, и эти радикалы атакуют загрязняющие вещества, присутствующие в водном растворе.

Кинетика фотокаталитической деградации органических красителей описывается моделью Ленгмюра-Хиншелвуда, (L – H) модель [17]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (19)$$

где r - скорость разложения реагента (мг/л мин), c - концентрация реагента (мг/л), t - время облучения, k - постоянная скорость реакции (мг л мин), K - постоянная адсорбции реагента (л/мг). При миллимолярных концентрациях, когда $C \leq 1$, уравнение может быть упрощено до первого порядка:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kKt = K_{app}t \tag{20}$$

или

$$C = C_0 \exp(-k_{app}t) \tag{21}$$

где K_{app} - кажущаяся константа скорости первого порядка, определяется наклоном графика зависимости $\ln C_o/C$ от t, и C_o - начальная концентрация реагента. Следовательно, при тех же условиях, начальная скорость деградации может быть записана следующим образом:

$$r_0 = K_{app}C \tag{22}$$

Кинетическое поведение первого порядка было обнаружено в ряде работ по фотокатализу органических красителей [18-21]. Соответственно, модель L – H служит основой для фотокаталитической деградации органических красителей.

1.3 Основные полупроводниковые оксиды металлов для фотокатализа и требования к ним

В настоящее время разработано много видов фотокатализаторов, ускоряющих реакции под действием солнечного света. Наличие фотокаталитических свойств зависит от электронной структуры твердого тела. В основном фотокатализаторами являются полупроводниковые оксиды металлов. Первый фотокатализатор - диоксид титана TiO_2 стал известен после публикаций Fujishima [22] о способности TiO_2 к фотокаталитическим процессам. TiO_2 является весьма перспективным фотокатализатором из-за простоты его синтеза, низкой стоимости, сильной окислительной способности, хорошей химической и биологической инертности и устойчивости к фотокоррозии. Тем не менее, низкий коэффициент поглощения видимого света и быстрая рекомбинация фотогенерированных электронов и дырок ограничивают его использование в качестве экономически эффективного фотокатализатора. Поэтому очень много работ посвящены получению модифицированного оксида титана, чувствительного к видимому излучению. Kazibite Hashimsl, Hiroqli Irie и Akire Fujishma [23] рассмотрели исторический обзор и будущие перспективы фотокатализа TiO_2. Эти авторы объяснили, почему легированный азотом TiO_2 становится чувствительным к видимому свету. Adrina Zaleska [24] рассмотрела механизм фотоактивности чистого TiO_2

и TiO_2, легированных металлическими и неметаллическими примесям. A.R. Khateer и M.B Kasiri [1] рассмотрели влияние химической структуры на фотокаталитическую деградацию органических красителей в присутствии наноструктурированного TiO_2. Эти авторы обсудили влияние метильной, нитритной, хлоридной и карбоновой групп, алкильных боковых цепей, сульфонового заместителя и гидроксильных групп на эффективность фотокаталитического процесса, и пришли к выводу, что (i) скорость фотокаталитической деградации моноазокрасителей выше, чем у красителей с антрахининовой структурой; (ii) присутствие метильной и хлорной групп в молекулах красителя несколько снижает эффективность процесса, в то время как нитритная группа действует в противоположном направлении; (iii) красители, содержащие больше сульфоновых заместителей, являются менее реакционноспособными, в то время как гидроксильные группы усиливают скорость разложения; (iv) адсорбция молекулы-мишени на поверхности TiO_2 является критическим этапом для эффективного фотокатализа. То есть эффективность фотокатализаторов зависит от химической структуры органических соединений. Было также опубликовано большое количество работ и была предпринята попытка фотокаталитической деградации большого разнообразия загрязнителей окружающей среды с помощью таких материалов, как ZnO, WO_3, ZrO_2, SnO_2, Fe_2O_3, CdS, ZnS, WS_2 и MoS_2.

Для полупроводникового фотокатализатора расположение нижней части зоны проводимости и верхней части валентной зоны определяет восстанавливающую способность электронов и окислительную способность дырок.

Таблица 1 – Расположение зоны проводимости (ЗП) и валентной зоны (ВЗ) некоторых полупроводников относительно нормального стандартного электрода (НВЭ) при pH=7 [25, 26]

Полупроводник	ВЗ, В (отн. НВЭ)	ЗП, В (отн. НВЭ)	E_g, эВ
TiO_2	+3.1	-0.1	3.2
ZnO	+3.0	-0.2	3.2
WO_3	+3.0	+0.2	2.8
ZrO_2	+4.0	-1.0	5.0
Fe_2O_3	+2.9	+0.6	2.3
SnO_2	+4.1	+0.3	3.8
ZnS	+1.4	-2.3	3.7
CdS	+2.1	-0.4	2.5
CdSe	+1.6	-0.1	1.7
GaAs	+1.0	-0.4	1.4

С термодинамической точки зрения, валентная зона (VB) и зона проводимости (CB) катализатора должны быть расположены таким образом, чтобы потенциал окисления гидроксильного радикала (E^o ($H_2O/OH^{\cdot}$) = 2.8 В и

потенциал восстановления радикала (E^o ($O2/O_2^{\cdot-}$)=−0.28 В относительно нормального стандартного электрода (NHE) располагался в пределах запрещенной зоны. В таблице 1 указаны расположение ЗП и ВЗ основных полупроводников для фотокатализа. Видно, что у ZnO, TiO_2 и ZrO_2 выгодные расположение по сравнению с другими полупроводниками.

Помимо наличия подходящей ширины запрещенной зоны, хороший полупроводниковый фотокатализатор также должен быть фотостабильным, экологически безопасным, демонстрировать хорошую квантовую эффективность под солнечным излучением, иметь высокую каталитическую способность. Хотя некоторые полупроводники имеют подходящую ширину запрещенной зоны, однако по другим требованиям они имеют ограничения, и это стимулирует многих авторов на поиски более эффективных и универсальных фотокатализаторов. Например, GaAs и CdS обладают подходящими величинами ширины запрещенной зоны для использования под видимым излучением с высокой квантовой эффективностью, но они недостаточно стабильны в водных растворах, в то время как Fe_2O_3, WO_3 и SnO_2 требуют внешнего напряжения смещения, поскольку край зоны проводимости лежит ниже обратимого потенциала водорода (Таблица 1).

1.3.1 Оксид цинка

Аналогом диоксиду титана для разложения органических загрязнителей является оксид цинка, у которого близкая ширина запрещенной зоны. Обычно ZnO кристаллизуется в гексагональную решетку вюрцита с параметрами решетки a = 3.25 Å и c = 5.20 Å при нормальном давлении и температуре окружающей среды (рис. 2).

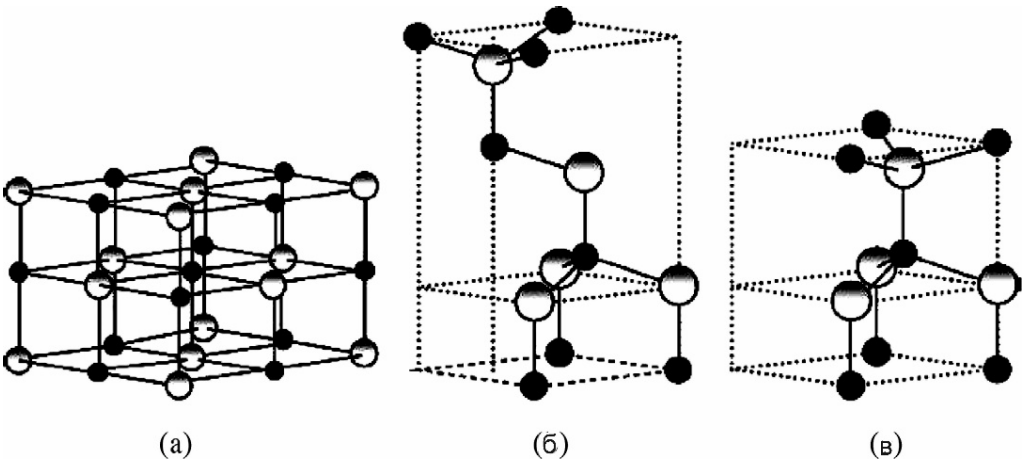


Рисунок 2 - Схематическое изображение кристаллических решеток ZnO, кубическая решетка (а), кубическая цинковая обманка (б), гексагональный вюрцит (в). Серые и черные шарики означают атомы Zn и O соответственно [27]

Структура ZnO может быть просто описана как чередующиеся плоскости, составленные из тетраэдрически скоординированных ионов O^{2-} и Zn^{2+},

уложенных попеременно вдоль оси c. Еще одной важной характеристикой ZnO являются полярные поверхности, которые являются базальными плоскостями (0001 и $000\bar{1}$). Базальная полярная плоскость (0001) составлена атомами Zn, а плоскость $000\bar{1}$ составлена кислородными атомами. Противоположно заряженные ионы создают положительно заряженную Zn- (0001) и отрицательно заряженную O - $000\bar{1}$ поверхность, что приводит к дипольному моменту и спонтанной поляризации вдоль оси c. Хотя вюрцитная структура ZnO является термодинамически стабильной фазой, существуют еще две другие решетки ZnO, которые известны как структура цинковой обманки и структура каменной соли типа NaCl. Эти фазы метастабильны и существуют только при определенных условиях. Например, путем эпитаксиального роста ZnO на подходящей подложке можно получить структуру цинковой обманки, в то время как структура каменной соли наблюдается при воздействии высоких давлений (9 ГПа при 300 К) [27].

В зависимости от оптического поглощения, показатель преломления ZnO (2.0) меньше, чем у TiO_2 (2.5–2.7), поэтому ZnO практически не рассеивает свет, что делает его бесцветным и повышает прозрачность.

Однако оксид цинка подвержен фотокоррозии в водных и кислых средах и растворяется с образованием $Zn(OH)_2$ [28]. Несмотря на это, некоторые из экспериментальных результатов демонстрируют, что ZnO на самом деле показывает более высокую фотокаталитическую активность, чем TiO_2 и другие полупроводники катализаторы, такие как CdS, WO_3, Fe_2O_3, SnO_2 и ZrO_2, особенно для разложения красителей в водном растворе [29-32]. Наибольшее преимущество ZnO в том, что он поглощает немного большую часть солнечного спектра, чем TiO_2 [29].

Эффективность фотокатализаторов также определяется морфологией и удельной площадью поверхности получаемого материала, так как электронно-дырочный перенос происходит на поверхности. По данным некоторых работ, хотя электронно-дырочные пары могут рождаться в объеме, но они могут аннигилировать до того, как достигнут поверхности, из-за низкой диффузионной длины. Поэтому в окислительно-восстановительных реакциях в основном участвуют поверхностные носители зарядов. По этим причинам многие авторы прилагают усилия для синтеза разнообразных структур ZnO, таких, как наностержни, нанолистики, наноцветы, нанопластинки, наноиглы, наногребенки, нанопроволоки и наночастицы. Эффективность деградации красителя метилового оранжевого с использованием наностержней, наноцветов и наночастиц ZnO были сравнены в работе [78]. Результаты показали, что фотокаталитическая активность наностержней и наноцветов ZnO была намного выше, чем у наночастиц ZnO. Разница в фотокаталитической активности была приписана их большей удельной поверхности. В работе отмечено, что чем выше удельная поверхность, тем больше молекул кислорода было адсорбировано на поверхности катализатора, и тем больше радикалов ·OH было создано для деградации красителя [33].

1.3.2 Оксид вольфрама

В системе вольфрам-кислород установлено четыре окислов вольфрама: триокись WO_3, двуокись WO_2 и промежуточные окислы $W_{20}O_{58}$, $W_{18}O_{49}$. Во всех окислах атом вольфрама окружен шестью атомами кислорода, которые образую октаэдр.

Кристаллическая структура часто встречающейся трехокиси вольфрама WO_3 состоит из WO6 октаэдров, соединённые с друг другом вершинами. Октаэдры не имеют правильную симметрию из-за деформаций, в результате формируется моноклинная решетка с малыми отклонениями от кубической. То есть имеется малое отклонение угла $\boldsymbol{\beta}$ от 90^0.

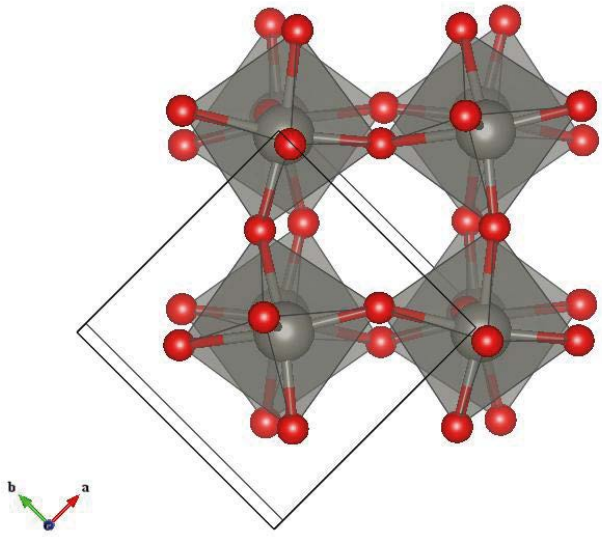


Рисунок 3 - Элементарная ячейка оксида вольфрама. Моноклинная γ фаза, a = 7.301 Å, b = 7.539 Å, and c = 7.689 Å, $\alpha = \gamma = 90^0$ и $\beta = 90.9^0$ [34]

Оксид вольфрама также используется в качестве фотокатализатора для разложения органических загрязнителей, присутствующих в водной среде. Он обладает такими свойствами, как подходящая запрещенная зона (~2.5 эВ), хорошая стабильность в электролите, высокая фотокоррозионная стойкость, большая длина диффузии неосновных носителей (~500 нм- 6 мкм [10, 11]), сравнительно высокий коэффициент поглощение видимого света и низкая стоимость. WO_3 имеет энергию зоны проводимости +0.4 В относительно потенциала НВЭ (нормальный водородный электрод) при pH = 0. Следовательно, чистый WO_3 имеет более низкую эффективность преобразования световой энергии по сравнению с другими широко используемыми фотокатализаторами, такими, как оксид цинка (ZnO) и диоксид титана (TiO_2). Это связано с тем, что потенциал восстановления электронов в WO_3 низок из-за низкого уровня зоны проводимости. Однако вершина валентной зоне расположена при +3.1 В относительно потенциала НВЭ, что энергетически выгодно для окисления воды. Чтобы изменить положение энергетической зоны и уменьшить рекомбинацию носителей заряда, необходимо легирование или модификация поверхности WO_3.

Хорошая каталитическая активность WO_3 в отношении разложения органических загрязнителей связана с существованием различных модификации оксида вольфрама, таких как кубическая [35], гексагональная [36], моноклинные [37, 38], ромбические [39], тетрагональные [40]. Гексагональная и ромбическая и моноклинная фазы являются предпочтительными фотокатализаторами, в то время как тетрагональная фаза менее изучена [41, 42].

В литературе отмечаются превосходные свойства нестехиометрического оксида вольфрама WO_{3-x} который может быть применен в качестве электрохромного [43, 44] материала, суперконденсаторов [45, 46] и газовых датчиков [47, 48] и фотокатализаторов [49-51]. Сообщается о высокой проводимости нестехиометрического оксида вольфрама WO_{3-x}, в котором много вакансии кислорода что обусловливает хорошую электропроводимость и высокую ёмкость. Незначительная потеря кислорода может изменить электронную структуру и увеличить проводимость. Именно дефицит кислорода придает оксиду вольфрама светло-зеленый цвет, позволяющий поглощать свет в диапазоне от красного до ближнего инфракрасного.

Наблюдаются четыре типа WO_x: чистый стехиометрический WO_3 (желтый), нестехиометрический $W_{20}O_{58}/WO_{2.9}$ (темно-синий), $W_{18}O_{49}/WO_{2.72}$ (фиолетовый) и WO_2 (шоколадно-коричневый).

На рисунке 4 приведена электронная зонная структура WO_3 и WO_{3-x}, в котором валентная зона сформирована преимущественно кислородными 2p орбитами, тогда как W5d уровни формируют зону проводимости. Оптическое возбуждение электронов в основном происходит из O2p к W5d. Сдвиг уровня d к уровню Ферми может контролировать электрические и оптические свойства материала.

Измеренные по оптическому поглощению значения E_g для кристаллических пленок WO_3 варьировались от 2.6 до 3.25 эВ в зависимости от типа оптических переходов: прямых или непрямых переходов. На рисунке 4 полосами обозначены заполненные состояния, образование новых уровней в зоне проводимости зависит от того создается ли вакансия в цепи O-W-O [52].

Исследования электронной структуры WO_x и понимание зонной структуры, электронных и оптических свойств, возникающих в результате фазовых переходов в WO_x в основном, проводились на основе компьютерного моделирования. В 1999 году Wijc и его коллеги [53] исследовали связь между кристаллической и зонной структуры нескольких кристаллов WO_3 (кубическая, моноклинная, триклинная, тетрагональная и ромбическая) которые, как было найдено, связаны с изменением степени искажения решетки структуры оксида вольфрама.

Искажения решетки были рассчитаны по принципу минимизации полной энергии с учетом молекулярной динамики. Результаты [51] показали, что изменения электронной структуры сильно коррелировали с искажениями октаэдров и их взаимными ориентациями. Этот результат также хорошо

согласовывался с другими простыми кубическими структурами, полученными Stachiotti и Hjelm и др [54].

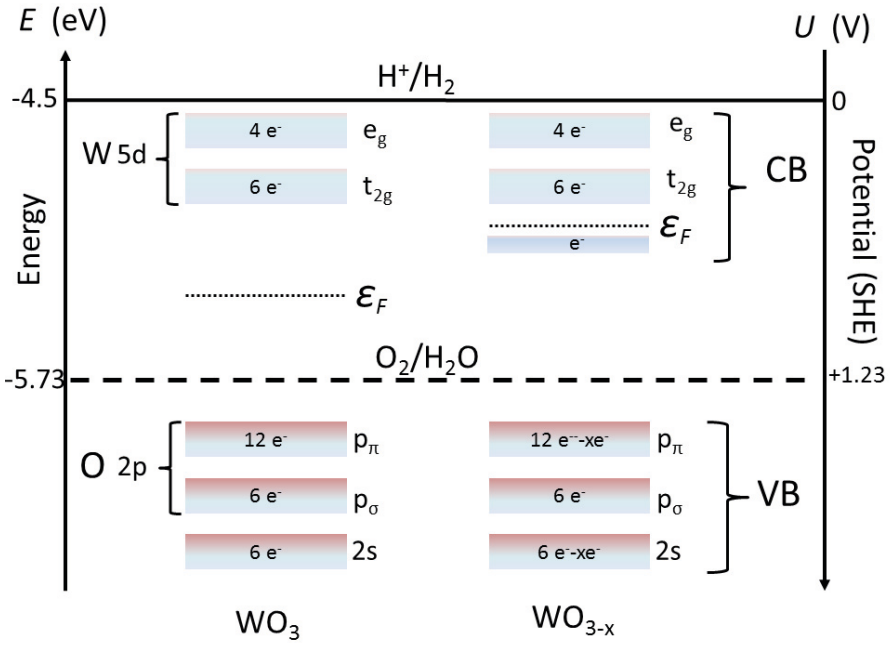


Рисунок 4 - Схематическое изображение электронного состояния WO_3 и WO_{3-x}. По левой оси энергия в эВ и по правой потенциал относительно стандартного водородного электрода в В [52]

Фотокаталитическая активность WO_{3-x}, модифицированного частицами оксида титана, была исследована авторами [55] под видимым излучением. Этот материал показал хорошую фотокаталитическую активность (ФК) по отношению к органическому красителю метилену синему. Высокая ФК эффективность наноструктуры $W_{18}O_{49}$ для разложения родамина Б представлена авторами Xiao и др [56]. Хорошая активность наноструктур, полученных сольватермическим методом, объясняется присутствием кислородных вакансии.

1.3.3 Вольфрамат цинка

Помимо вышеперечисленных оксидов металлов, существуют такие бинарные и тройные оксиды металлов, как $FeWO_4$, $ZnWO_4$, $BiFeO_3$, $BiVO_4$, $CoFe_2O_4$, $BaMoO_4$, Bi_2MoO_6, $Bi_4Ti_3O_{12}$, $Bi_2Ti_2O_7$, $Fe_2Mo_3O_{12}$, KNb_3O_8. Группа титанатов, ниобатов, ферратов, ванадатов, молибдатов и вольфраматов оксидов металлов показали хорошие фотокаталитические свойства. Например, Montini и др. [57] сообщили о фотокаталитической активности вольфраматов переходных металлов MWO_4 (где M =Co, Ni, Cu и Zn) для разложения метилена синего и оранжевого. Энергии запрещенной зоны этих вольфраматов следующие: $CoWO_4$ - 2.68 эВ, $CuWO_4$ - 2.41 эВ, $NiWO_4$ - 2.95 эВ и $ZnWO_4$ - 3.14 эВ.

В вольфраматах двухвалентного металла гибридизация валентных состояний металла с O 2p и W 5d - орбитами играет решающую роль в определении нижнего края зоны проводимости материала. Согласно докладу

Montini и др. [57], $ZnWO_4$ является наиболее активным фотокатализатором, тогда как $CoWO_4$ является наименее активным фотокатализатором для разложения метиленового синего. Для метилового оранжевого только $ZnWO_4$ показал хорошую каталитическую активность, в то время как $CoWO_4$, $NiWO_4$ и $CuWO_4$ неактивны.

$ZnWO_4$ кристаллизуется в моноклинной вольфрамитовой структуре с симметрией точечной группы C_{2h} и состоит из бесконечных зигзагообразных цепей с ребрами, параллельными [001] (рис. 5), разделяющими октаэдры ZnO_6 или WO_6.

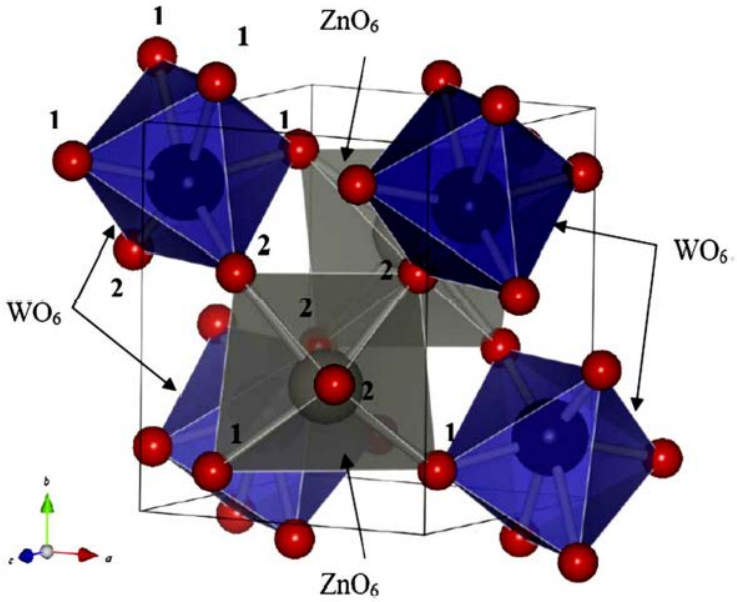


Рисунок 5 - Схематическое изображение кристаллической структуры вольфрамата цинка [58]. Ионы Zn и W находятся внутри серого и синего октаэдрах соответственно

$ZnWO_4$ может быть получен твердофазным синтезом [59], золь-гель методом [60, 61], гидротермальным методом [62-66], методами разложения полимерных комплексов [67], со-осаждения (co-precipitation) [68], твердофазным синтезом [69] и методом сжигания этиленгликоля [70]. Фотокаталитические свойства $ZnWO_4$ были улучшены благодаря изготовлению тонких пленок, наностержней, наночастиц, легированных F, Cl, Eu, Cd, Ag и получением гетеропереходов с g-C_3N_4, графитом, BiOI, Bi_2WO_6 и ZnO [71-78].

$ZnWO_4$ был использован в качестве фотокатализатора для разложения метиленового синего [57, 64], родамина-B [72], 4-хлорфенола [64], салициловой кислоты [79], ацетальдегида [77] и метилового оранжевого [57]. За исключением одного сообщения о метиленовом голубом и метиловом оранжевом [72], во всех вышеупомянутых фотокаталитических исследованиях использовалось ультрафиолетовое облучение с длиной волны около 254 нм.

1.4 Электрохимические суперконденсаторы и псевдоконденсаторы

Электрохимические системы хранения энергии, такие, как суперконденсаторы, псевдоконденсаторы, литий ионные батареи и аккумуляторы, представляют собой все больший интерес в связи с большим ростом потребления энергии в современном мире, расширением сферы применения солнечной возобновляемой энергии и широким распространением портативных электронных гаджетов.

Увеличение стоимости топлива, загрязнение окружающей среды, глобальное потепление и геополитические проблемы относятся к числу проблем, связанных с зависимостью современного общества от ископаемого топлива. В результате в последнее время наблюдается высокий интерес к системам хранения электроэнергии с высокой плотностью энергии.

В 1957 году группа инженеров General Electric обнаружили эффект высокой емкости электрического двухслойного конденсатора, экспериментируя с устройствами, использующими пористый углеродный электрод. В то время они думали, что энергия накапливается в углеродных порах, и это дает исключительно высокую ёмкость. Позже, в 1966 году, группа исследователей из Standard Oil в Огайо случайно открыли этот эффект, работая над конструкциями топливных элементов. Их конструкция ячейки состояла из двух слоев активированного угля, разделенных тонким пористым изолятором. Такая механическая конструкция осталось неизменной для большинства электрических двухслойных конденсаторов до сегодняшнего дня. В 1978 году японская компания Nippon Electric Company ввела термин «Суперконденсатор», и суперконденсатор использовался для обеспечения резервного питания для поддержания памяти компьютера [80].

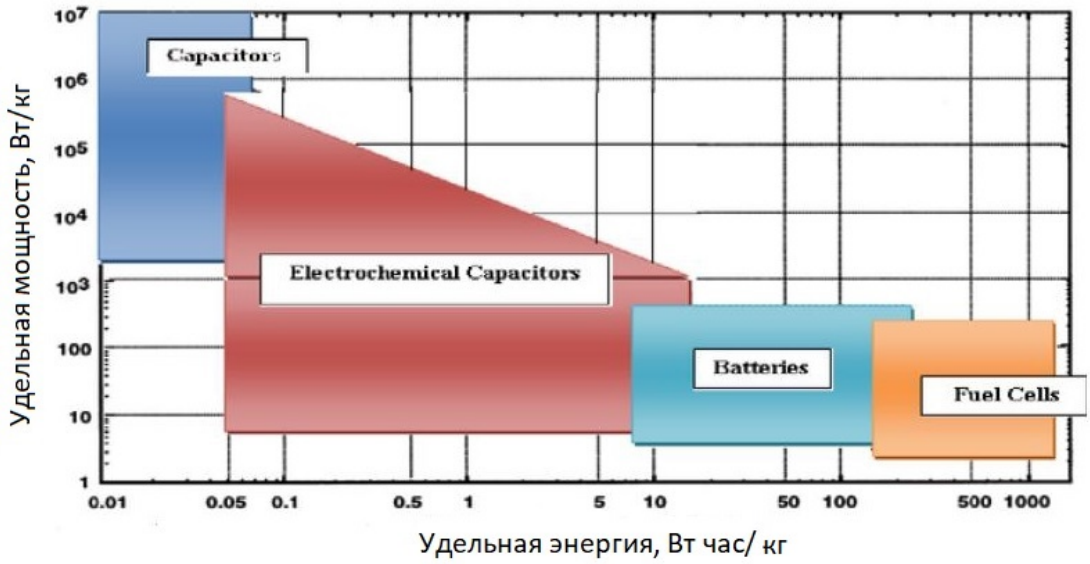


Рисунок 6 – Удельная мощность и энергия различных систем для хранения энергий [81]

Среди электрохимических систем суперконденсаторы отличаются своей долговечностью и высокой удельной мощностью, то есть возможностью быстро накапливать и отдавать энергию, в отличие от аккумуляторов. Однако современные конденсаторы обладают сравнительно низкой удельной энергоемкостью, то есть не могут накапливать достаточно энергии по сравнению с аккумуляторами для использования в качестве источника питания. Из рисунка 6 видно, что батареи способны достигать плотности энергии до 150 Вт / кг, что примерно в 10 раз больше, чем электрохимический конденсатор. С точки зрения удельной мощности батареи не достигают значений электрохимических конденсаторов. Удельные мощности батареи едва достигают 200 Вт/кг, что примерно в 20 раз меньше ожидаемой производительности электрохимических конденсаторов. Батареи имеют такие недостатки, как быстрое снижение производительности из-за быстрых циклов разрядки-зарядки или низкой температуры окружающей среды, они дорогие в обслуживании и имеют ограниченный срок службы [82].

Таким образом, суперконденсаторы — это устройства для хранения энергии, где заряд накапливается в двойном диэлектрическом слое, возникающем на границе раздела фаз электрод-электролит. При заряде системы ионы электролита адсорбируется на поверхности электрода, и заряд накапливается за счёт увеличения концентрации ионов. Электростатическое притягивание ионов и электронов приводит к формированию двойного электрического слоя. Слой состоит из заряженных ионов, разделенных молекулами сольвента. Адсорбированный слой, примыкающий к межфазной поверхности, имеет толщину, равную радиусу ионов в несольватированном состоянии, это так называемый слой Гельмгольца. Такой механизм накопления энергии суперконденсаторами дает возможность быстро зарядить и разрядить структуру, обеспечивает высокую удельную емкость и долговечность по сравнению с обычными конденсаторами и батареями.

Как известно, емкость конденсатора определяется по формуле:

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d} \tag{23}$$

где A – площадь поверхности электрода, ε –диэлектрическая проницаемость среды, ε_0 –диэлектрическая константа (8.85×10^{-12} Ф/м), d - расстояние между обкладками. Отличие суперконденсаторов от обычных конденсаторов состоит в том, что расстояние между обкладками имеет порядок молекулярного радиуса, то есть весьма мала. Этим обусловлена высокая ёмкость суперконденсаторов. Также чем больше площадь электрода, тем больше ёмкость конденсатора. Поэтому в настоящее время материалами для электродов суперконденсаторов используются углеродные материалы, такие, как графит, активированный уголь, нанотрубки, графен и углеродные аэрогели. Удельная поверхность углеродных материалов составляет ~1550 м^2/г, а емкость достигает >100 Ф/г. За счет того, что ионам приходится посредством диффузного механизма преодолевать большие расстояния в пористом объеме, время заряда

увеличивается до нескольких минут. При уменьшении пор материала электродов емкость также увеличивается, однако известно, что контролировать размеры пор углеродных материалов очень трудно. Также, несмотря на то, что углеродные материалы имеют большую удельную площадь, трудно задействовать всю площадь углеродных материалов в электрохимических процессах. Некоторые авторы рассмотрели связь между размерами пор углеродных материалов и ёмкостью [83-85], при этом лучшие ёмкостные характеристики показывают углеродные материалы с макроразмерными порами. Это объясняется тем, что ионы сольвента могут иметь размеры больше, чем поры углеродных материалов, соответственно они не могут проникать в поры. Например, в [86-89] показано, что максимальная емкость может быть достигнута, когда размеры пор близки к размерам ионов. В некоторых работах наблюдается и «аномальная ёмкость», когда размеры пор меньше 1 нм [90-92].

Принцип действия суперконденсатора основан на накоплении энергии и распределении ионов, поступающих из электролита на поверхность электродов. По механизму накопления энергии суперконденсаторы подразделяются на три класса: электрохимические двухслойные конденсаторы, псевдоконденсаторы и гибридные суперконденсаторы, как показано на рисунке 7. Первый тип - двухслойные суперконденсататоры - накапливают заряд за счет разделения зарядов на электродах, природа накопления – физическое (электростатическое притягивание зарядов).

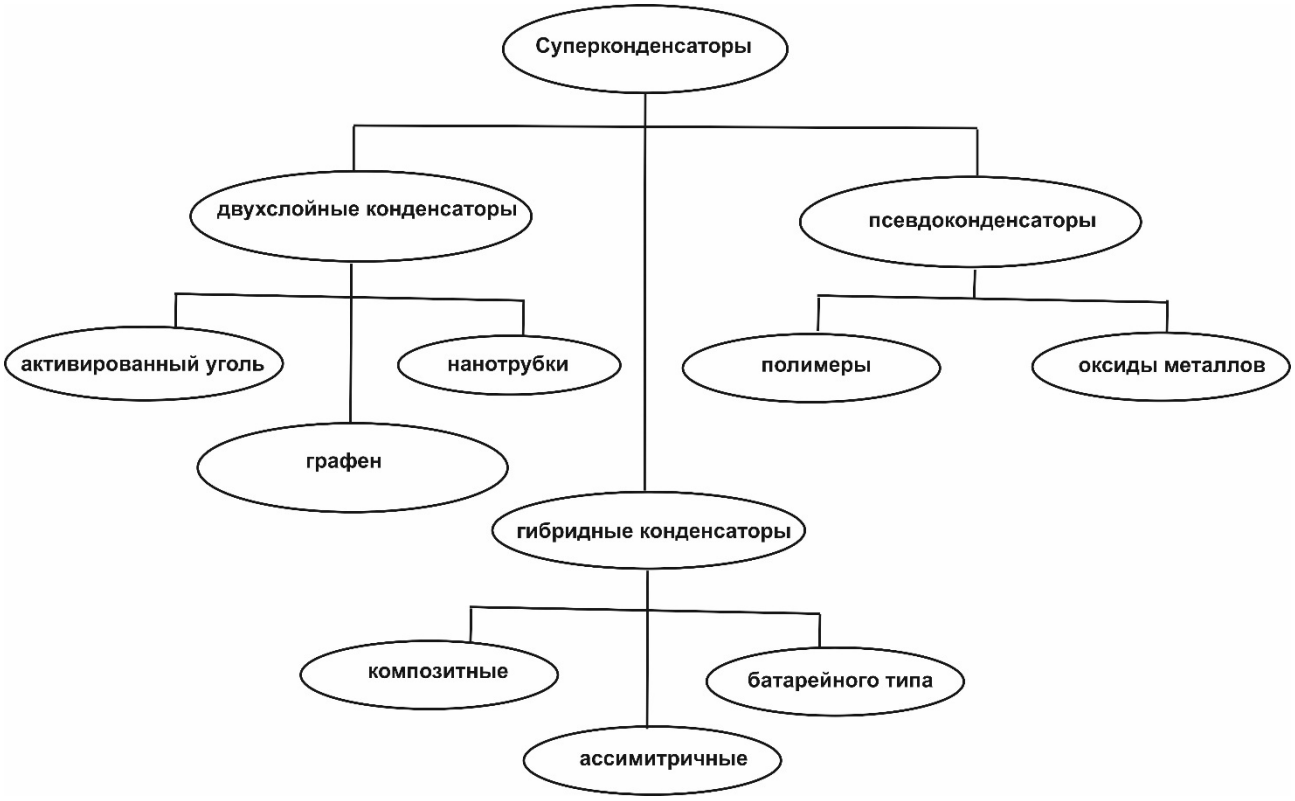


Рисунок 7 – Основные типы суперконденсаторов

Второй тип называется псевдоконденсаторы, в которых механизм накопления зарядов происходит за счет окислительно-восстановительных процессов (фарадеевские реакции) и двойного электрического слоя.

Хорошо известно, что электроны и ионы могут вступать в обратимые окислительно-восстановительные реакции. Эти ионы или валентные электроны локализуется при фиксированных уровнях энергии и могут быть перенесены электроду только при определенном потенциале. Однако, если электроны делокализуются с уровней в определенные энергетические зоны, например, как электроны переходных металлов или некоторых проводящих полимеров, то энергетический уровень этих делокализованных электронов может принимать не одно значение, а распространяется по широким энергетическим группам. Эта энергетическая функция делокализованных электронов отвечает за поток емкостного тока в относительно широком диапазоне потенциалов. Так работают псевдоконденсаторы. Активными материалами в них используются оксиды переходных металлов, такие как RuO_2, MnO_2, Fe_3O_4, NiO, Co_3O_4, V_2O_5, CuO и WO_3 и др.

Активными материалами псевдоконденсаторов могут быть и проводящие полимеры. С тех пор, как стало известна электрохимическая полимеризация проводящих полимеров, очень много усилий сделано для создания псевдоконденсаторов на их основе. Проводящие полимеры имеют высокую электропроводность, что является преимуществом перед оксидами переходных металлов [93-95]. Однако они механически нестабильны из-за изменений объема во время окислительных – восстановительных реакций. Много работ посвящено использованию проводящих полимеров в качестве матрицы, что позволяет дополнительно увеличивать ёмкость [96-98].

Недавняя тенденция исследований направлена на изучение гибридных конденсаторов, которые сочетают в себе свойства суперконденсаторов и батареи. Как выше отмечено, суперконденсаторы обеспечивают высокую мощность, тогда как аккумуляторы хорошую энергоемкость. Гибридные системы предлагают и то, и другое, сочетая в себе электроды батарейного типа и конденсаторного типа. При правильной комбинации электродов можно увеличить напряжение и ток элемента, что, в свою очередь, приводит к улучшению плотности энергии и мощности.

В настоящее время есть три вида гибридных систем, такие как ассиметричные, композитные и батарейного типа. Композитные электроды объединяют материалы на основе углерода либо с оксидами металлов, либо с проводящим полимером в одном электроде, это означает, что один электрод будет иметь как физические, так и химические механизмы накопления заряда. В углеродных материалах возможно создание ёмкости двойным заряженным слоем, они имеют высокую удельную поверхность контакта между псевдоемкостными материалами и электролитом.

Асимметричные гибриды объединяют нефарадеевские и фарадеевские процессы путем соединения двух электродов, один из которых – обычно углеродный материал - используется в качестве отрицательного электрода, а

оксид металла или проводящий полимер - в качестве положительного электрода [99].

Гибрид аккумуляторного типа объединяет два разных электрода, как в случае асимметричных гибридов, но в этом случае они состоят из комбинации электрода суперконденсаторного типа и электрода батарейного типа. Такие приборные структуры разработаны для использования в одной ячейке как свойства суперконденсаторных электродов, так и батарейных электродов.

1.5 Электроды для суперконденсаторов на основе оксидов переходных металлов

Оксиды металлов представляют собой альтернативу в качестве материалов, перспективных для изготовления электродов суперконденсаторов, поскольку они обладают высокой удельной ёмкостью и относительно низким сопротивлением, что упрощает конструирование суперконденсаторов с высокой энергией и мощностью. Обычно используемыми оксидами металлов являются оксид никеля (NiO), диоксид рутения (RuO_2), оксид марганца (MnO_2), оксид иридия (IrO_2), оксид вольфрама (WO_3). Более низкая стоимость производства и использования более мягкого электролита делает их реальной альтернативой по сравнению с углеродными материалами.

Переходные оксиды — это оксиды, которые имеют 2p заполненную валентную зону кислорода и пустую d – зону проводимости металла. При образовании вакансии кислорода, электроны кислорода могут переходит в зону проводимости, что определяет проводимость переходных металлов. Ионы металлов способны легко отдавать и принимать электроны, тем самым менять степень окисления. Вольтамперная кривая псевдоконденсаторов из оксидов металлов теоретический не имеет прямоугольную форму, так как псевдоёмкость проявляется при определенных значениях потенциала. Однако псевдоконденсаторы, основанные на нескольких окислительно-восстановительных реакциях, дают достаточно широкую область потенциалов, в которых присутствуют окислительно-восстановительные токовые пики, соответственно, пики расширяются и сливаются, поэтому вольтамперная кривая имеет достаточно прямоугольную форму [100].

Оксидные материалы переходных металлов, которые демонстрируют псевдоемкость при обратимых окислительно-восстановительных реакциях возникают на поверхности или вблизи поверхности материала. Такое поведение может существовать как водных, так и в неводных электролитах. Значительная разница между аккумуляторными и псевдоемкостными материалами заключается в том, что время заряда и разряда у псевдоемкостных материалов значительно меньше, это приводит к высокой плотности мощности.

Оксид рутения (RuO_2) является одним из наиболее исследованных электродов благодаря своим преимуществам по сравнению с другими материалами. Он имеет самую высокую удельную ёмкость среди псевдоконденсаторов, около 1000 Ф/г [101]. Кроме того, он имеет широкое рабочее напряжение, высокую способность к обратимым окислительно-

восстановительным реакциям, хорошую термическую стабильность, длительный срок службы, металлический тип проводимости и высокую скорость [102-104]. Оксид рутения с молекулами воды ($RuO_2 \cdot 0.5\, H_2O$) имеет теоретическую ёмкость 1358 Ф/г и высокую электрическую проводимость $3x10^2 \Omega^{-1} см^{-1}$[105]. Хранение протонов в гидрированном оксиде рутения можно представить с помощью следующей реакций:

$$RuO_x(OH)_y + \delta H^+ + \delta e^- \leftrightarrow RuO_{x-\delta}OH_{y+\delta} \quad (24)$$

($RuO_2 \cdot 0.5\, H_2O$) обладает четырьмя уникальными свойствами, позволяющими получить высокую емкость: (1) окислительно-восстановительное поведение катиона Ru^{4+} позволяет накапливать Фарадеевскую энергию; (2) металлическая проводимость RuO_2 обеспечивает быструю электронную транспортировку; (3) наличие структуры воды, которая позволяет быстро проникать протонам внутрь структуры и (4) большая удельная поверхность, короткие диффузионные расстояния. Однако оксид рутения очень дорогой материал (в настоящее время стоимость порядка 2000 $ за кг), поэтому много работ посвящено поиску альтернативных материалов.

Оксид марганца может быть хорошим альтернативным материалом благодаря высокой теоретической ёмкости (1100-1300 Ф/г) и низкой стоимости. В общем, псевдоемкостное накопление заряда в MnO_2 в водном электролите происходит через окислительно-восстановительную реакцию Mn между +4 и +3 степенями окисления на поверхности или в объеме.

$$MnO_2 + xA^+ + xe^- \leftrightarrow A_xMnO_2 \quad (25)$$

где A – катион щелочного металла. Теоретически, окислительно-восстановительная реакция может создать соответствующую емкость 1233 Ф/г при напряжении 0.9 В.

Удельная ёмкость 265–320 Ф/г была получена с использованием α-MnO_2 в пределах напряжение от 0–1 В водном растворе 0.1M Na_2SO_4 [106]. Для γ-MnO2 была достигнута удельная емкость 240 Ф/г при токе 1 мА/см^2 [107]. Однако большинство результатов показывают удельную ёмкость в пределах 100-200 Ф/г, что намного меньше, чем теоретическая ёмкость MnO_2. Это может быть связано с низкой проводимостью, а также с тем, что только поверхностные атомы участвуют в обратимых фарадеевских процессах.

1.6 Оксид вольфрама для электрохимического хранения энергий

Оксид вольфрама тоже является перспективным материалом в качестве электрода для суперконденсаторов, это единственный полупроводниковый материал n-типа, который может менять степень окисления до +6. Низкая стоимость, высокая теоретическая удельная емкость, лучшая электрохимическая стабильность, высокая проводимость делает оксид вольфрама многообещающим кандидатом для электродов [108, 109].

Структура WO_3 состоит упорядоченных октаэдров WO_6. Как правило, гексагональная WO_3 строятся путем совместного объединения углов и краев строительных блоков октаэдра WO_6 и образует в одно шестиугольное кольцо диаметром ~ 5.36 Å, как показано на рисунке 8. Это иерархическая микро/наноструктура имеет активные редокс стороны, что облегчает доступ к проникновению ионов электролитов. Это является причиной высокой псевдоёмкости. Образуя туннельную структуру для гостевых ионов, гексагональная фаза оксида вольфрама (h-WO3) является наиболее перспективным и желательным для применения в суперконденсаторах.

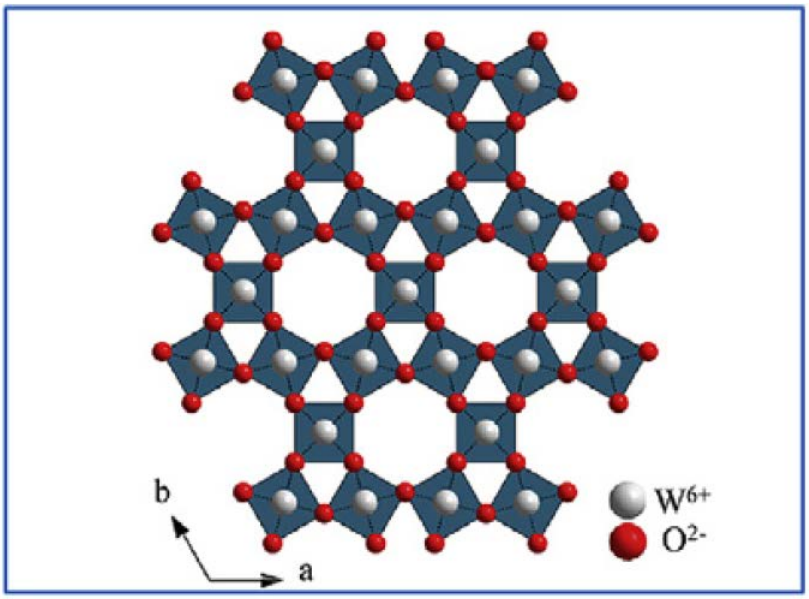


Рисунок 8 – Схематическая иллюстрация структуры гексагонального оксида вольфрама [110]

Недавно Zhu и др.[111] приготовили наностолбы h-WO3 с удельной ёмкостью 421.8 Ф/г при плотности тока 0.5 А/г. Zheng и др. [112] изготовили наностержни h-WO3 на подложке из меди, которые демонстрируют удельную ёмкость 463 Ф/г при плотности тока 1 А/г. Gao и соавт. [113] приготовили нанопроволоки h-WO_3 и достигли удельной ёмкости 521 Ф/г при плотности тока 1 А/г. Shinde и соавт. [113] синтезировали наноструктурированные пленки h-WO_3 на подложке из углеродной ткани с использованием простого гидротермального метода. Результаты показывают, что наноструктурированные пленки h-WO_3 обладают высокой удельной емкостью 694 Ф/г при плотности тока 0.35 А/г и превосходной циклической производительностью (сохранение ёмкости 87% после 2000 циклов). Отличная производительность электрода объясняется морфологией наноструктуры, которые образуют гексагональные туннели и обеспечивают легкий доступ для ионов электролита.

В последнее время структуры с молекулами воды играют возрастающую роль в повышении псевдоемкостных характеристик активных материалов из-за улучшения проникновения гостевых ионов в водные структуры. В случае оксидов вольфрама встроенные одноцепочечные водяные цепи внутри h-WO_3

обеспечивают быстрые протонные каналы, по этой причине гексагональная структура с молекулами воды h-WO_3*nH_2O обладают высокой емкостью и быстрой скоростью заряд/разряда. В литературе [110] сообщается о высокой удельной ёмкости 391 Ф/г при 0.5 А/г оксида вольфрама h-WO_3·nH_2O с гексагональной туннельной структурой, полученной гидротермальным методом.

Что касается часто встречающийся моноклинной структуры оксида вольфрама, в литературе очень мало данных об ёмкостных характеристиках данной фазы оксида вольфрама, возможно, это связано с низкой электропроводимостью данной структуры. Bi и др. изучили электрохимические характеристики нанолистов моноклинного оксида вольфрама на подложках из стекловолокна и обнаружили ёмкость 43 мФ/см^2 [114]. Li и соавт. также сообщили об улучшении псевдо-емкостных характеристик (20.3 Ф/г) для нанопластинок из оксида вольфрама за счет изменения степени окисления [115]. Электрохимические характеристики могут быть улучшены при уменьшении толщины пленки или размеров наночастиц WO_3 электродов [116].

Достаточно большое количество работ по гибридным суперконденсаторам, где оксид вольфрама смешивают с углеродными материалами. В работе [117] наночастицы оксида вольфрама с размерами 1-40 нм с углеродным аэрогелем показали емкость 700 Ф/г в H_2SO_4 электролите (0.5 М) при скорости сканировании 25 мВ/с. Потенциал измерялся в интервалах от -0.3 В до 0.5 В. Емкость стабильна даже после 4000 циклов, и деградирует только на 5% после такого циклирования. Удельная поверхность аэрогеля составляет 546 м^2/г, а размеры пор 1.01 см^3/г. Интересным является то, что после отжига композита удельная поверхность увеличилась на 835 м^2/г, а размеры пор незначительно уменьшились до 0.88 см^3/г. Авторы связывают это с тем, что некоторая часть углерода может окисляться в CO/CO_2, создавая новую поверхность. Гибкий электрод из многостенных углеродных нанотрубок и наноструктур оксида вольфрама была изготовлена авторами работы [118]. Возможны комбинации с углеродной тканью [119], с графеном [120] и углеродными нанотрубками [121].

1.7 Перспективы применения материалов на основе оксидов цинка

Оксид цинка и наноразмерные структуры на его основе широко применяются в качестве светоизлучающих диодов (LED), газовых сенсоров, пьезоэлектрических структур и электродов для фотоэлектрохимического разложения воды. Благодаря тому, что оксид цинка может менять поверхностную проводимость при адсорбции газа, он является лучшим кандидатом в качестве газочувствительных приборов. Поверхностные дефекты очень важны, так как именно благодаря им наблюдаются большие изменения проводимости при адсорбции и десорбции газов, что делает возможным регистрацию различных газов. Доминирующими дефектами, создающими такие изменения, являются кислородные вакансии. В частности, обработка в плазме в атмосфере водорода часто применяется для направленного изменения свойств ZnO. Водородная обработка может быть с успехом использована для

улучшения электрических и оптических свойств ZnO [122-124], так как водород, как известно, пассивирует оборванные связи на поверхности и энергетические состояния в запрещенной зоне.

Водородная плазменная обработка образует донорные центры, такие как мелкие доноры [125], VO-H комплекс [126] и междоузельный водород [122]. Было показано [127], что несколько процессов, таких как термически и плазменно активированная диффузия Zn и аннигиляция с V_{Zn}+H комплексами, а также захват атомов H на V_{Zn}+1H дефекты с последующим образованием комплексов V_{Zn}+nH (n > 2) происходят во время H-плазменной обработки ZnO. Значительное увеличение NBE эмиссии из ZnO после обработки плазмой H_2 наблюдалась в нескольких работах [128-130].

Низкотемпературные (11 K) исследования фотолюминесценции (ФЛ) показывают, что обработка в водородной плазме приводит к появлению различных переходов в NBE полосе, связанных с водородом. Предлагается, что комплексы вакансии цинка с атомами O и H несут ответственность за эти переходы [131]. Обнаружено, что переходы, связанные со свободными экситонами и экситонами на донорах, а также электронные поверхностные уровни определяют спектры люминесценции ZnO вблизи края полосы при низких температурах после водородной плазменной обработки [132]. Поэтому поверхностные состояния ZnO дают вклад в ФЛ излучение как через глубокие уровни (DLE) [132] так и в излучение вблизи края запрещенной зоны (NBE) [129, 132].

Другим хорошо известным эффектом, связанным с поверхностными состояниями в ZnO, является замороженная фотопроводимость (PPC) [133].

Эффект PPC предотвращает быстрое восстановление темнового тока после УФ возбуждения и PPC является основным препятствием для широкого применения тонкопленочных транзисторов и фотодетекторов на основе ZnO. Хотя эффект был обнаружен много лет назад [133], его природа до сих пор не ясна. Считается, что PPC в ZnO в основном вызывается поверхностными кислородными вакансиями [134, 135], которые генерируются при облучении белым или ультрафиолетовым светом.

Пленки оксида цинка имеют удовлетворительные характеристики, такие как чувствительность, отклик, стабильность и повторяемость, их сопротивление изменяется в широких пределах. Кроме того, их синтез и обработка совместимы с производством кремниевых интегральных схем, так что потенциально пленки оксида цинка могут быть полезны при изготовлении встроенных датчиков.

1.8 Постановка задачи

Анализ литературных данных по полупроводниковым фотокатализаторам, по требованиям, предъявляемым к фотокатализаторам, позволяет сделать вывод о том, что хотя большое количество различных полупроводниковых материалов протестировано для разложение органических загрязнений в водных средах, пока не разработаны фотокатализаторы, удовлетворяющие всем требованиям

современного фотокатализа. Несмотря на то, что оксиды металлов хорошо исследованы, связь фотокаталитической активности с оптическими характеристиками и технологическими параметрами синтеза наноструктур интенсивно исследуется в настоящее время.

Исследование электрохимических свойств и применение оксидов металлов для хранения электрической энергии тоже являются актуальным вопросом. Несмотря на то, что оксид вольфрама способен вступать в обратимые оксилительно-восстановительные реакции, низкая проводимость не позволяет получить высокую электрическую ёмкость по сравнению с оксидом рутения и марганца. В настоящее время разработан широкий круг гибридных электродов с высокой ёмкостью из композитов на основе оксида вольфрама и углеродных материалов. Однако, в таких сложных композитных электродах емкостной вклад оксида вольфрама не исследован. Данные по исследованию нестехиометрического оксида вольфрама остаются недостаточными и не до конца изученными. Незначительное увеличение концентрации кислородных вакансий позволяет существенно повысить проводимость и ёмкость оксида вольфрама.

Несмотря на то, что эффект плазменной обработки пленок оксида цинка может быть с успехом применен для управления поверхностными состояниями, дальнейшие исследования по изменению фото- и электропроводимости материалов на основе оксидов цинка при плазменной обработке являются актуальными. Усиление ФЛ и замороженной фотопроводимости пленок оксидов цинка, обработанных в плазме водорода, все еще систематический не изучены, и не исследована корреляция между замороженной фотопроводимостью и межзонной ФЛ.

В связи с этим в настоящей работе поставлена задача, во-первых, получения нанопорошков на основе оксида цинка, вольфрама и вольфрамата цинка, обладающих высокой удельной поверхностью, необходимыми структурными, оптическими свойствами для создания фотокатализаторов, и установления взаимосвязи между технологическими условиями их синтеза и фотокаталитической активностью. Во-вторых, создание электродов с высокой удельной ёмкостью на основе наночастиц оксидов вольфрама для суперконденсаторов и исследования структурных и электрохимических свойств. В-третьих, провести работы по одновременному измерению интенсивности ФЛ и фотопроводимости наноструктурированных поликристаллических пленок оксида цинка для установления взаимосвязи между электрическими и оптическими свойствами.

2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной главе представлено описание методов синтеза материалов и методов анализа их свойств. Примененные простые и низкозатратные методы синтеза, такие как гидротермальный метод, при атмосферном давлении и в специальных автоклавах, позволили получить наноматериалы на основе оксидов вольфрама и цинка в виде нанопорошков разнообразной формы: наностержни, наноблоки, нанопластины. Предложен простой способ получения наночастиц оксида вольфрама для разработки электродов с использованием волокнистой матрицы, в качестве которой применена натуральная целлюлоза. Создана установка на основе ультразвукового генератора с пьезоэлектрическими элементами и электростатическим фильтром для проведения пиролиза аэрозольных частиц. Установка позволяет получать порошки оксидов металлов с большим выходом конечного продукта. Описаны использованные аналитические методы и технологические режимы, полученные в данной работе.

2.1 Химические реактивы

Дистилированная вода с сопротивлением 18 MΩ от системы ELGA Purelab или ARIUM 611 DI использована во всех экспериментах.

В качестве исходных веществ при синтезе оксидов цинка и вольфрама использованы ацетат цинка дигидрат (Sigma Aldrich 99.5%), гексагидрат нитрата цинка (Sigma Aldrich >99%), вольфрамат натрия дигидрат (Sigma Aldrich >99%), вольфрамат аммония (ACS reagent, Sigma Aldrich >99%), лимонная кислота (Acros Organics 98%).

2.2 Гидротермальный синтез нанопорошков $ZnWO_4$ и WO_3 для фотокатализа

2.2.1 Синтез вольфрамата цинка

Для синтеза наностержней вольфрамата цинка использовался простой и низкозатратный метод – гидротермальный синтез. Водные ростовые растворы, содержащие прекурсоры: $Zn(NO_3)_2*6H_2O$ (0.1M) нитрат цинка гексагидрат и $Na_2WO_4*2H_2O$ (0.1M) вольфрамат натрия дигридрат были растворены отдельно путем перемешивания на магнитной мешалке в течение 20 мин при комнатной температуре. Исходные растворы были прозрачными. Затем растворы смешивались, после чего результирующий раствор быстро приобретал мутный белый цвет. При необходимости в раствор покапельно добавлялся водный раствор аммиака для повышения уровня pH до 10. Уровень кислотности контролировался с помощью pH-метра (рис. 9).

После добавления аммиака раствор желтел и становился прозрачным. Ростовой раствор в объеме ~50 мл переносили в тефлоновый стакан объемом 50 мл, стакан помещался в стальной автоклав и герметизировался. Автоклав помещали в предварительно нагретую до температуры синтеза муфельную печь, в которой осуществляли гидротермальный синтез при 180-200ºC в

течение 24 часов. Полученный порошок извлекали из ростового раствора центрифугированием, промывали несколько раз, сушили при 90°С на воздухе. Конечные порошки имели белый цвет. Внешний вид автоклава представлена на рисунке 10. Данный метод был использован в нашей ранее опубликованной работе [136].



Рисунок 9 – pH метр



Рисунок 10 – Внешний вид автоклава для гидротермального синтеза

2.2.2 Синтез оксида вольфрама

Для гидротермального синтеза порошков оксида вольфрама использовался водный раствор 0.08 М вольфрамата натрия $Na_2WO_4*2H_2O$ и лимонной кислоты (0.1 М). Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение часа. Затем по каплям добавляли соляную кислоту HCl (5 М), для достижения уровня кислотности до pH=1.5.

Синтез проводился двумя способами: в первом случае синтез происходил в стакане, помещенном на магнитную мешалку с подогревом при температуре ~

90^0C. Время синтеза составляло около 1 часа. Полученный золь (рис. 11) промывался дистиллированной водой несколько раз и отделялся центрифугированием. Затем образцы сушились в сушильном шкафу при температуре 90°C, после чего проводился дополнительный отжиг в муфельной печи при 400°C для получения поликристаллической фазы. После сушки образцы имели лимонно-желтый цвет, а после термической обработки цвет менялся на салатово-зеленый.

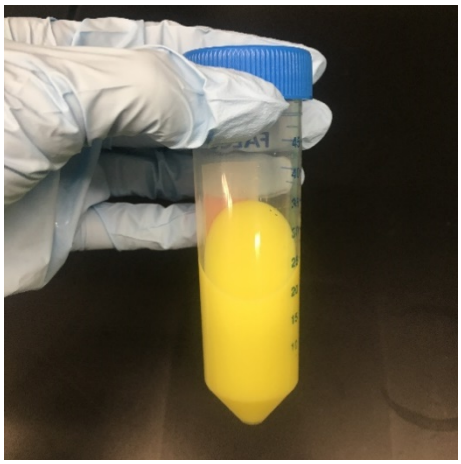


Рисунок 11 – Полученный золь, состоящий из прекурсоров оксида вольфрама

Во втором способе рабочий раствор переносили в автоклав для синтеза при более высокой температуре 180 °C. Ростовой раствор в объеме ~50 мл переносили в тефлоновый стакан объемом 50 мл, стакан помещался в стальной автоклав и герметизировался. Затем автоклав помещали в предварительно нагретую до температуры синтеза муфельную печь, в которой осуществляли гидротермальный синтез при 180°C, время синтеза 4 часа. Полученный раствор охлаждался до комнатной температуры, затем промывался несколько раз дистиллированной водой. Образцы сушились при температуре 90°C на воздухе около 12 часов. Синтез при температуре 180°C не требует дополнительного термического отжига, сразу после синтеза по результатам рентгеноструктурного анализа была получена поликристаллическая фаза оксида вольфрама. Полученные порошки имели ярко-зеленый цвет.

2.3 Синтез нанопорошков оксида вольфрама для суперконденсаторов

Нанопорошки оксида вольфрама для электродов суперконденсаторов были получены в настоящей работе двумя методами. В первом способе наночастицы оксида вольфрама формируются при пиролизе аэрозоля водного 0.01 М раствора прекурсора - аммония метавольфрамата гидрата $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}\times H_2O$. Генератор аэрозоля на основе ультразвукового пьезоизлучателя продувался транспортным газом – воздухом, с помощью маломощного компрессора. Газовый поток с каплями аэрозоля направлялся в вертикальную трубчатую печь.

В горячей зоне печки происходил пиролиз аэрозоля с формированием частиц оксида вольфрама. Затем газовый поток попадал в цилиндрический электростатический фильтр, нагретый до ~200°C для предотвращения конденсации водяных паров. На фильтр подавалось напряжение 10-15 кВ, в результате синтезированный порошок осаждался на стенках фильтра, и после синтеза порошок легко отдалялся от стенок фильтра. Типичный выход продукта составлял ~1 грамм в час. Образцы, полученные этим методом, обозначены как WO_3-A. Внешний вид собранной установки показан на рисунке 12.



Рисунок 12 - Внешний вид созданной установки по пиролизу аэрозоля раствора прекурсоров

Во втором способе наночастицы оксида вольфрама были сформированы из раствора прекурсора с использованием волокнистой матрицы, в качестве которой применена натуральная целлюлоза в виде ваты. Основной проблемой при синтезе наночастиц является скопление и слипание наночастиц при высоких температурах отжига с образованием более крупных частиц. Как известно, хлопок состоит из волокон, и каждое волокно внутри имеет более тонкую подструктуру. За счет такой подструктуры мы можем избежать слипания наночастиц при отжиге при высоких температурах. Целлюлозный

хлопок является дешевым, биоразлагаемым, возобновляемым, легко доступным материалом. Природная целлюлоза нерастворима в воде, прочная, имеет структуру водорослей и клеточные стенки.

В литературе низкоразмерные наноструктуры оксида вольфрама в виде нанопластин, цветочных структур, наностержней в основном получают путем гидротермального синтеза [137-140]. Наиболее мелкие наночастицы получают сложными методами с использованием дорогостоящего оборудования. В настоящей работе предложен простой метод получения наночастиц путем термического разложения натуральной целлюлозы, содержащий прекурсоры вольфрама. Подобный метод впервые был использован в 2014 году Hu, Gao и др. авторами для получения наночастиц оксида кобальта Co_3O_4 для суперконденсаторов [141]. По мнению этих авторов, образование наночастиц кобальта происходит следующим образом:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + 6nO_2 \rightarrow 6nCO_2 + 5nH_2O \quad (26)$$

$$CO_2 + H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + 2H^+ \quad (27)$$

$$Co^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CoCO_3 \quad (28)$$

$$3CoCO_3 + \frac{1}{2O_2} \rightarrow Co_3O_4 + 3CO_2 \quad (29)$$

По мере повышения температуры целлюлоза сгорает, образуя CO_2, затем CO_2 гидролизуется с образованием CO_3^{2-} который в свою очередь взаимодействует с предшественником оксида кобальта Co^{2+}. Таким образом, происходит переход $Co(NO_3)_2$ в $CoCO_3$, затем на конечном этапе образуется оксид в виде Co_3O_4 согласно вышеприведенным реакциям. При этом при высокой температуре происходит полное выгорание хлопка с образованием углекислого газа. По мнению авторов, CO_2, выделяющиеся во время термической обработки, играет важную роль в образованиях наноразмерных зародышей фазы $CoCO_3$. Данный метод также был использован для синтеза катализаторов на основе наночастиц металла для получения водорода путем метанолиза [142]. Восьмигранники Co_3O_4 [143], анодный материал на основе оксида марганца [144], термохромные мезопористые нанокристаллы VO_2 [145], газочувствительные микротрубы In_2O_3 [146] были изготовлены с помощью темплантного метода с использованием обезжиренной целлюлозы.

В настоящей работе данный метод был использован для получения наночастиц оксида вольфрама для электродов суперконденсаторов. Метод получения описан в нашей опубликованной работе [147] и заключается в следующем: водный раствор аммония метавольфрамата гидрата с концентрацией 0.02 М и погруженную в него матрицу обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 30 мин для равномерного смачивания. После тщательного отжима и сушки в вакууме при 110°С, образцы отжигались в

атмосфере воздуха в муфельной печи, где скорость нагрева до температуры ~350°C составляла ~1°C/мин. Температура отжига варьировалась от 350 до 700°C, продолжительность отжига составляла около ~1 час. Типичный выход продукта составлял ~0.005 грамм на 1 грамм матричного материала. Образцы, полученные этим методом, обозначены как WO_3-B. Схема метода показано на рисунке 14.

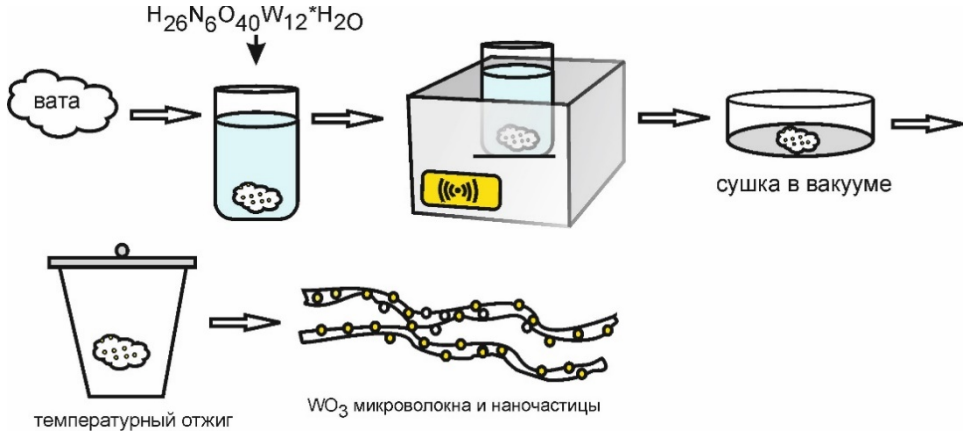


Рисунок 14. Схема метода получения нанопорошков с использованием обезжиренного хлопка

Образцы наночастиц вольфрама (Re-WO_3) были получены путем термического водородного восстановления синтезированного оксида вольфрама. Восстановление проводилось в кварцевой печи. Порошок помещался в алундовую лодочку и нагревался в потоке водорода до температур в интервале 400-700°C, после выдержки в течение 1 часа образцы охлаждались в потоке водорода до комнатной температуры. Если напуск воздуха проводился сразу после отжига, то в рентгенограммах присутствовали линии фазы WO_2. Чтобы предотвратить нежелательное окисление, после охлаждения печи поток водорода перекрывался, и образцы оставлялись в печи на ночь для формирования тонкой пленки естественного оксида в атмосфере остаточного воздуха.

2.4 Определение фотокаталитической активности

Фотокаталитическая активность полученных нанопорошков были оценены с помощью проведения эксперимента по исследованию процесса фотодеградации тестового органического красителя - Родамина Б. В качестве аппаратуры для фотодеградации использован охлаждаемый проточной водой стеклянный реактор, внутри которого в кварцевой пробирке расположена ртутная лампа UL Q 14W 4P SE мощностью 14 Вт. Раствор родамина Б объемом 125 мл, содержащий определенное количество тестируемого образца, обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 30 мин и перемешивали 30 мин при комнатной температуре в темноте до установления равновесия. Затем раствор с красителем и порошком заливали в реактор, при включенной

магнитной мешалке производилась экспозиция светом, и каждые 30 мин в течение 2 часов брался забор проб водного раствора красителя для измерения спектров оптической плотности на оптическом спектрофотометре Lambda 35. Внешний вид реактора для проведения эксперимента по фотокаталитической активности представлена на рисунке 15.

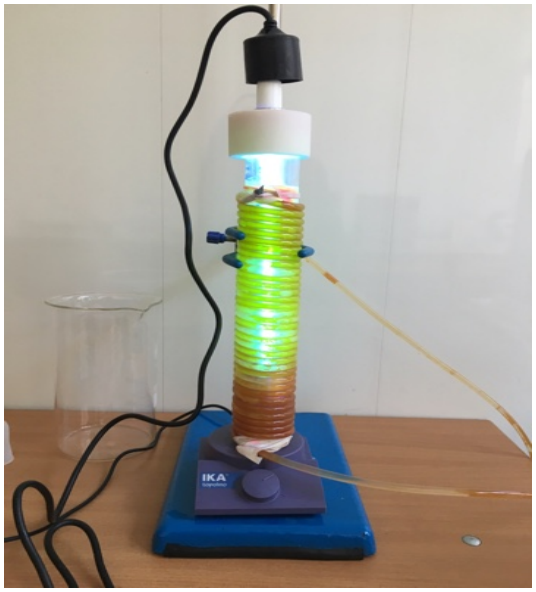


Рисунок 15 –Реактор для определения фотокаталитической активности нанопорошков

Концентрацию красителя определяли по интенсивности максимума поглощения в спектрах оптической плотности. Степень окисления оценивалась с помощью формулы:

$$\alpha = \frac{C_t}{C_0} = \frac{D_t}{D_0} \quad (30)$$

где C_t и C_0 – концентрация раствора в момент времени t и в начальный момент, D_t и D_0 – соответствующие оптические плотности растворов.

По полученной степени окисления Родамина Б строили зависимость степени окисления от времени протекания реакции. По кинетической кривой определяли порядок реакции и вычисляли соответствующую константу скорости реакции. Сравнение активности фотокатализаторов проводили по значению константы скорости реакции.

После проведения эксперимента, оставшиеся водный раствор отделялся от порошков с помощью мембранного фильтра либо методом центрифугирования. Эти порошки снова использовались для деградации свежего раствора красителя, таким образом, эксперимент повторялся 4 раза для проверки стабильности фотокатализаторов.

2.5 Техника получения электродов для конденсаторов и электрохимические измерения

Для приготовления рабочего электрода 0.02 г порошка (образцы WO_3 либо Re-WO_3) помещались в 2 мл этанола, обрабатывались в ультразвуковой ванне до получения суспензии, которая затем наносилась на подложку или сетку из нержавеющей стали. После сушки подложка подвергалась прессованию под давлением ~10^8 Па и обрабатывалась ультразвуком в этаноле для удаления незакрепленного порошка. Масса образца определялась как разница массы изготовленного электрода и исходной подложки.

Измерения электрохимических характеристик: циклическая вольтамперометрия (CV), гальваностатические измерения заряда/разряда (GCD) и электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS), проводились с помощью потенциостата Elins P-40X с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24M в трехэлектродной электрохимической ячейке в кислотном (0.5 M H_2SO_4) электролите. В качестве противоэлектрода использовался платиновый электрод, опорным электродом был хлорсеребряный (Ag/AgCl) электрод сравнения. В качестве подложки для электродов использовалась металлическая фольга из нержавеющей стали.

2.6 Измерение электрических и оптических свойств поликристаллических пленок ZnO

В работе исследованы поликристаллические пленки ZnO, выращенные в ФТИ им. Ф.А. Иоффе. Пленки выращены на стеклянных подложках при температуре ~200°C методом осаждения металлорганических соединений из газовой фазы (MOCVD) и легированы бором (~1 ат. %) в процессе синтеза.

Отжиг образцов проводился на воздухе и в различных атмосферах при температуре до 550°C. Обработку в водородной плазме (H-обработка) проводили при комнатной температуре в кварцевом трубчатом реакторе диаметром 30 мм. Плазма генерировалась с помощью емкостного возбуждения на частоте 27.12 МГц, мощности около 15 Вт и при давлении водорода в реакторе ~50 Па. Специального нагрева образцов во время обработки не применялось [148].

Электрические свойства (концентрация и подвижность носителей тока, удельное сопротивление) исследованы при комнатной температуре с помощью холловской измерительной системы HMS-3000 (Ecopia), рис. 16. Образцы, используемые в этом исследовании, имеют очень однородные электрические характеристики. В частности, исследованные пленки ZnO характеризуются средней концентрацией свободных электронов 5×10^{19} $см^{-3}$, подвижностью носителей 22-24 $см^2/В*с$ и удельным сопротивлением 0.005 Ом*см (отклонение от среднего значения удельного сопротивления не более 10%) [148].



Рисунок 16 – Внешний вид установки для измерения подвижности и концентрации носителей зарядов, сопротивления в полупроводниковых материалах (фирма ECOPIA HMS–3000)

Эталонное сопротивление, включенное последовательно в цепь, контролирует ток, текущий через образец. Величина постоянного магнитного поля составляет 0.56 Тл. Шестистадийная регулировка текущих диапазонов к входному току (1 nA ~ 20 mA) и уменьшение электрических помех при использовании метода Ван дер Пау минимизирует допустимую ошибку. Возможность изменять полярность магнитного поля упрощает работу на установке и минимизирует термо-э.д.с. Данная установка позволяет измерять, в зависимости от толщины образцов, удельное сопротивление от 10^{-4} до 10^{7} Ом*см, а также концентрацию носителей 10^{7}~10^{21} $см^{-3}$, подвижность в диапазоне 0.1~10^{4} $см^{3}/В*с$. Имеется небольшой и простой в использовании магнитный модуль с постоянными магнитами и измерительная ячейка, позволяющая проводить измерения при низкой температуре (77 K) и измерять образцы размерами от 5х5 мм до 30х30 мм и толщиной до 2 мм.

Для одновременного определения люминесцентных и электрических свойств (см. раздел 5) электрическое сопротивление пленок определялось с помощью потенциостата Elins P-30J при фиксированном напряжении 1В.

2.7 Аналитические методы исследования, использованные в работе

СЭМ изображения, представленные в данной работе, получены с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа Hitachi S4300 E/N FE-SEM и сканирующего электронного микроскопа Quanta 200i 3D (FEI Company). Перед исследованием нанопорошки клеились на проводящий скотч и лишние свободные частицы с поверхности убирались с помощью сжатого воздуха. В случае необходимости образец покрывался проводящим тонким слоем металла (например, иридия) с помощью термического напыления либо с помощью установки магнетронного напыления.

ПЭМ изображения, представленные в работе, получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа Hitachi H-9500, ускоряющее напряжение варьировалась в пределах 150-200 кВ. Подготовка образцов к ПЭМ

включает в себя следующие этапы: подготавливаем 5 мл этилового спирта с чистотой >95% и пропускаем через фильтр с порами 0.1 микрон три раза. Затем добавляем 0.2 г исследуемого порошка и обрабатываем в ультразвуковой ванне в течение 30 мин. Если раствор получается мутным, то добавляем этиловый спирт. С помощью дозатора набираем раствор и капаем на сетку, но перед этим еще раз взбалтываем раствор на вибрационном столике. Если на сетке частиц мало, то можно раствор наносить несколько раз до получения нужной картины. Изображения поэтапной подготовки к ПЭМ представлено на рисунке 17.



Рисунок 17 - Подготовка образца к исследованию на ПЭМ микроскопе

Спектры диффузного отражения образцов измерялись с помощью спектрофотометра Cary 5000 UV-Vis-NIR, снабженного интегрирующей сферой. Типичная интегрирующая сфера имеет входной порт, соединенный с источником света, и выходной порт, подключенный к измерителю сигнала, который собирает диффузно отраженный свет. Внутренняя часть интегрирующей сферы покрыта высокоотражающим материалом политетрафторэтиленом (PTFE). Этот материал также служит почти идеальным ламбертовский рассеивателем, равномерно распределяя свет по всей поверхности интегрирующей сферы. Спектрофотометр имеет рабочий интервал длин волн в видимом, а также ближнем ультрафиолетовом и ближнем инфракрасном диапазонах. Спектрометр включает в себя InGaAs детектор с высоким разрешением.

В материале могут возникнуть два типа отражения: зеркальное и диффузное. Зеркальное отражение происходит, когда падающий свет отражается под таким же углом, как угол падения. При диффузном отражении часть света поглощается материалом, а другая часть отражается в широком диапазоне углов, и интегрирующая сфера собирает диффузно отраженный свет, тем самым увеличивает отношение сигнал/шум.

В приборе Cary 5000 есть возможность измерять порошки и тонкие пленки. Каждый образец требует отдельного держателя образца/аксессуара, который должен быть установлен и отъюстирован в Cary 5000 перед измерениями. На рисунке 18 показан внешний вид держателя для порошковых образцов, которые использовались для измерения полученных материалов в данной работе.

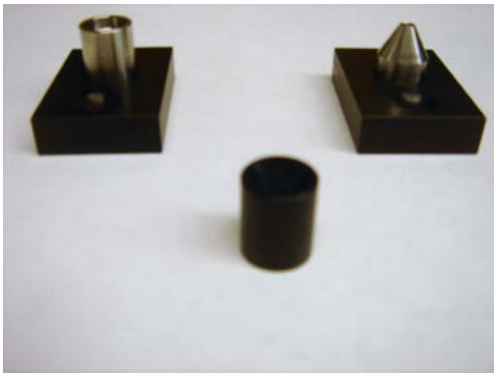


Рисунок 18 – Держатель для порошковых образцов

В случае измерения спектров диффузного отражения R(hv) спектры поглощения A(hv) рассчитывались как разность:

$$A(hv) = 1 - R(hv) \tag{31}$$

Оптическая ширина запрещенной зоны прямозонного полупроводника оценивалась из спектров диффузного отражения с помощью уравнения:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2} \tag{32}$$

где -коэффициент поглощения, E_g- ширина запрещенной зоны полупроводника.

В случае спектров диффузного отражения коэффициент поглощения определялся с помощью соотношении Кубелки-Мунка:

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s} \tag{33}$$

где $f(R)$- функция Кубелки-Мунка [[149]], s – коэффициент рассеяние. Если предполагать, что, коэффициент рассеяния не зависит от длины волны, то функция прямо пропорционально коэффициенту поглощения, и тогда кривая Тауца может быть построена с использованием функции $f(R)$ [149].

В качестве источника света в приборе Cary 5000 использована ртутная лампа. Скорость сканирования во всех измерениях составляла 30 нм/мин.

Спектры оптической плотности растворов были измерены на двулучевом UV/Vis спектрофотометре Lambda -35 (Perkin Elmer). Спектры оптической плотности растворов из красителей и порошков измерялись относительно дистиллированной воды. Прибор позволяет измерять спектры в диапазоне 190-1100 нм.

Спектры люминесценции образцов измерялись с помощью спектрофотометра Cary Eclipse Agilent. Источником служит импульсная ксеноновая лампа. Диапазон измерений спектров возбуждения и люминесценции 200-900 нм. Все спектры люминесценции и возбуждения в данной работе измерялись при комнатной температуре. Оптическое

возбуждение осуществлялось ксеноновой лампой на длине волны 300 нм, полоса возбуждения вырезалась из широкого спектра ксеноновой лампы входным монохроматором, внутренним оптическим фильтром и дополнительно установленным между источником света и образцом полосовым интерференционным фильтром FF01-292/27-25 (Semrock) пропускание которого составляет 80%. Центр полосы пропускания фильтра 292 нм, ширина полосы составляет 27 нм. Этим обеспечивалось эффективное подавление остаточного света оптического возбуждения ксеноновой лампы при длинах волн, отличных от 292 нм, что давало возможность измерения слабых спектров фотолюминесценции.

Определение фазового состава и определение средних размеров кристаллитов в настоящей работе проводили на рентгеновских дифрактометрах Rigaku Ultima III (рис. 19) и MiniFlex Rigaku. Рентгенограммы были получены путем сканирования в диапазоне 2θ от 5–90°, размер шага = 0.02° и время сканирования 0.33 мин/градус. Источником рентгеновского излучения была рентгеновская трубка с медным анодом, излучение CuKα на длине волны 1.5418 Å, рабочие параметры трубки: напряжение 40 кВ, ток 44 мА.

Исследованные образцы были в виде порошков либо тонких пленок на подложках, а в случае использования Rigaku Ultima III дифрактограмму обрабатывали с помощью программного обеспечения JADE v9.1. Расчет размеров кристаллитов рассчитывалось с помощью формулы Шеррера-Селякова:

$$L = \frac{A\lambda_{CuK\alpha}}{\beta cos\theta} \tag{34}$$

где λ-длина волны рентгеновского излучения, β -ширина рефлекса на полувысоте (в единицах 2 θ), θ-дифракционный угол. А-постоянная Шеррера, безразмерный коэффициент (для сферических частиц обычно принимают равным 0.9).

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на установке NTegra Spectra (NT-MDT). Это прибор, который включает в себя сканирующий зондовый микроскоп, спектроскопию люминесценции и комбинационного рассеяния. Источниками света могут служить синий, зеленый и красный лазеры. Рамановская спектроскопия или спектроскопия комбинационного рассеяния света основана на неупругом рассеянии света от молекулы вещества, в результате которого происходит смещение длины волны рассеянного света по отношению к длине волны света возбуждения. Появившиеся линии определяются колебательным спектром и молекулярным строением исследуемого вещества.



Рисунок 19- Внешний вид дифрактометра Rigaku Ultima III

В данной работе все спектры регистрировались с использованием синего лазера с длиной волны 473 нм. Измерение проводились при комнатной температуре. Время облучения образцов лазерным излучением составляло 30 с и диаметр пятна (от лазера) на образце ~2 мкм. При 100% интенсивности мощность лазера составляла 35 мВт.

3 СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА И ЦИНКА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА

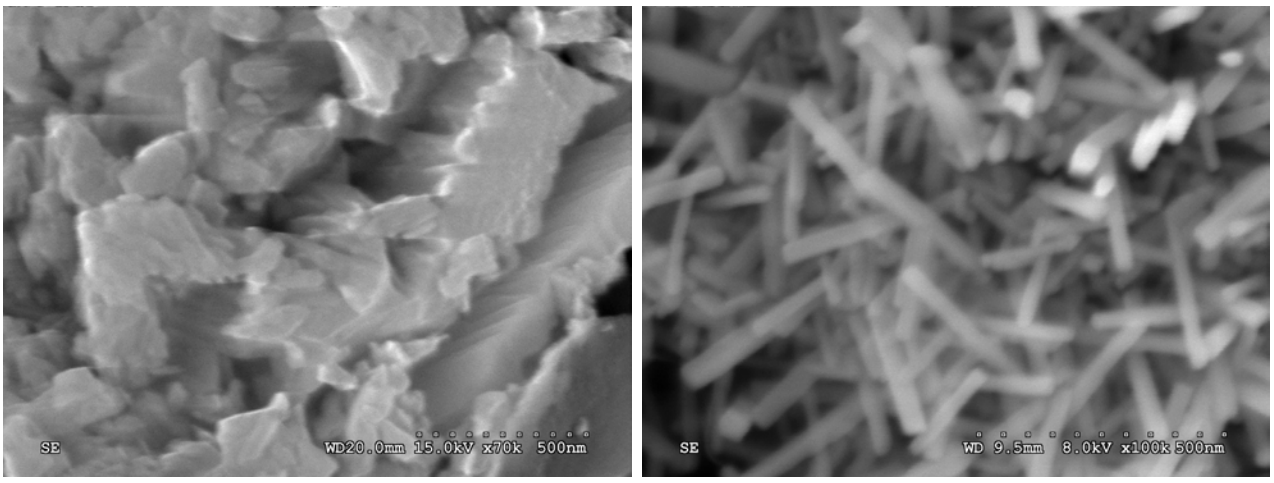
В данной главе представлены основные результаты по синтезу и исследованию свойств полученных фотокаталитических материалов и анализ полученных результатов. Приведены данные по морфологии синтезированных образцов, по оптическим свойствам и структурным характеристикам нанопорошков на основе оксида цинка и вольфрама. Исследовано влияние размеров частиц, уровня кислотности ростового раствора при синтезе, морфологии полученных образцов на фотокаталитическую активность. Также приведены данные по обнаружению влияния восстановительной водородной обработки на фотокаталитическую активность нанопорошков оксида вольфрама.

3.1 Свойства и основные характеристики нанопорошков $ZnWO_4$ и WO_3

В данном разделе представлены результаты по исследованиям свойств наноструктур на основе оксида вольфрама и цинка, полученных гидротермальным методом, как описано в разделе 2.1.

Эффективность фотокатализаторов определяется главным образом морфологией, кристалличностью и удельной площадью поверхности получаемого материала [136]. Исследование поверхности и морфологии полученных образцов проводилось методом сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

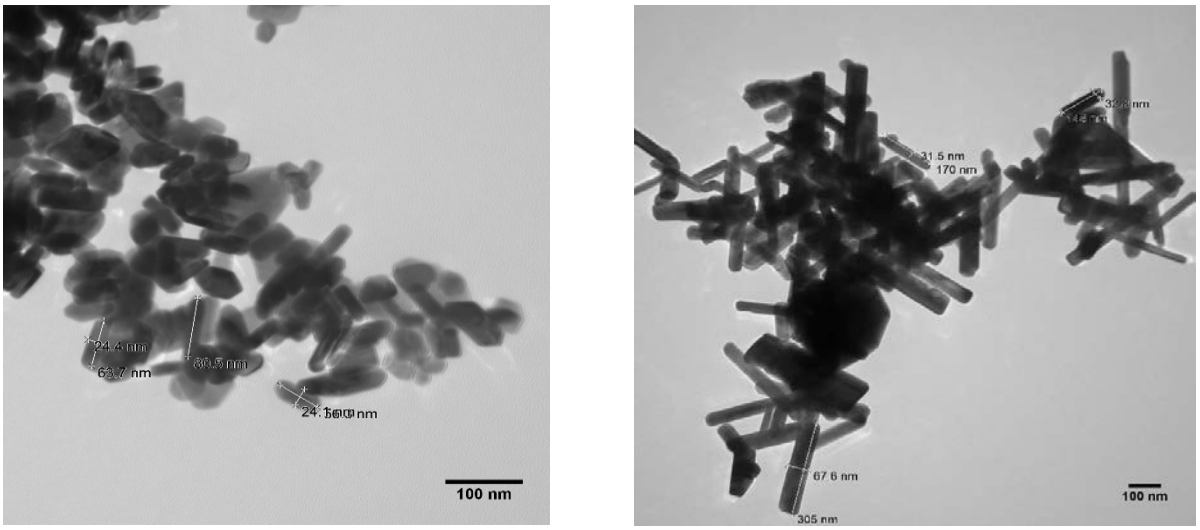
Вольфрамат цинка $ZnWO_4$. На рисунке 20 представлены СЭМ изображения вольфрамата цинка $ZnWO_4$, полученные гидротермальным методом при нейтральном уровне кислотности и при pH 10. Как видно из рисунка, порошки $ZnWO_4$, полученные при pH 10, представляют собой хорошо закристаллизованные порошки в виде наностержней.



а б

Рисунок 20 – СЭМ изображение $ZnWO_4$ синтезированные при 180°С с pH 7 (а) и pH 10 (б)

Для определения точной формы и размеров синтезированных образцов были получены ПЭМ снимки (рис. 21). Из рисунка видно, что кристаллы, синтезированные без добавления аммиака в растворе с нейтральным pH, имеют мелкие зернистые кристаллы с поперечными размерами ~30 нм и длиной от 20 до 80 нм (рис 21.а). Огранка образцов размытая. Увеличение уровня pH раствора приводит к росту четко ограненных нанокристаллических стержней с поперечными размерами ~30 нм, длиной до 300 нм (рис 21.б). Это позволяет сделать вывод о том, что уровень кислотности сильно влияет на форму и размеры конечных продуктов.



а б

Рисунок 21 – ПЭМ изображение наностержней $ZnWO_4$ синтезированных при 180°С при значении pH 7 (а) и pH 10 (б)

Оксид вольфрама WO_3. На рисунке 22 представлены СЭМ изображения синтезированных образцов оксида вольфрама. Как видно из рисунка, образцы, синтезированные при 180°С в автоклаве, представляют собой порошки прямоугольной формы.

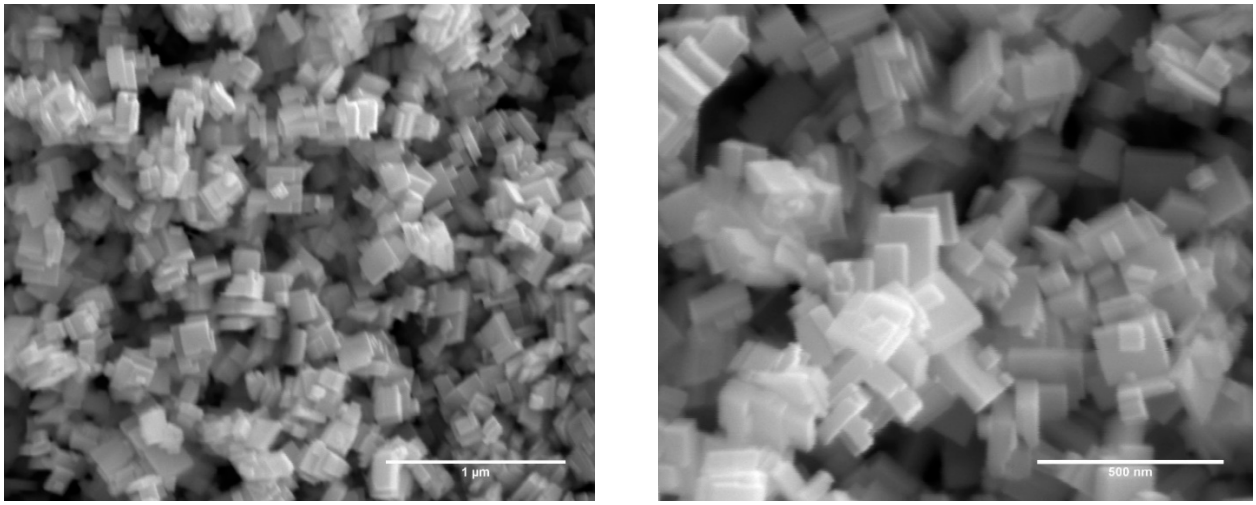


Рисунок 22 – СЭМ изображение нанопорошков WO_3, синтезированных при 180°С

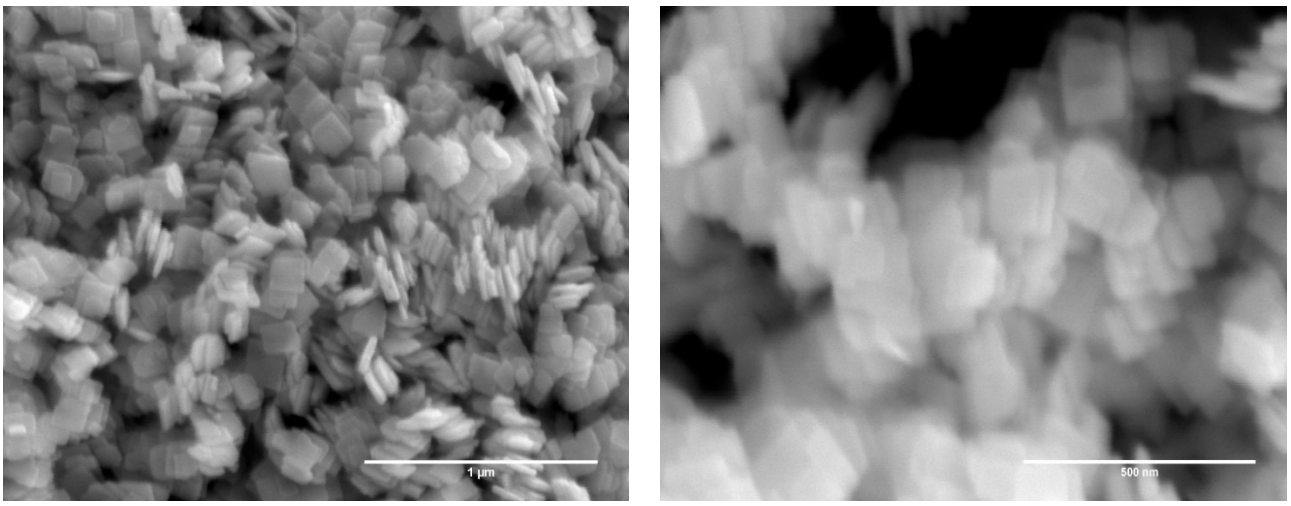


Рисунок 23 – СЭМ изображение нанопорошков WO_3, синтезированных при ~90°C с последующим температурным отжигом при 500 ^{0}C на воздухе

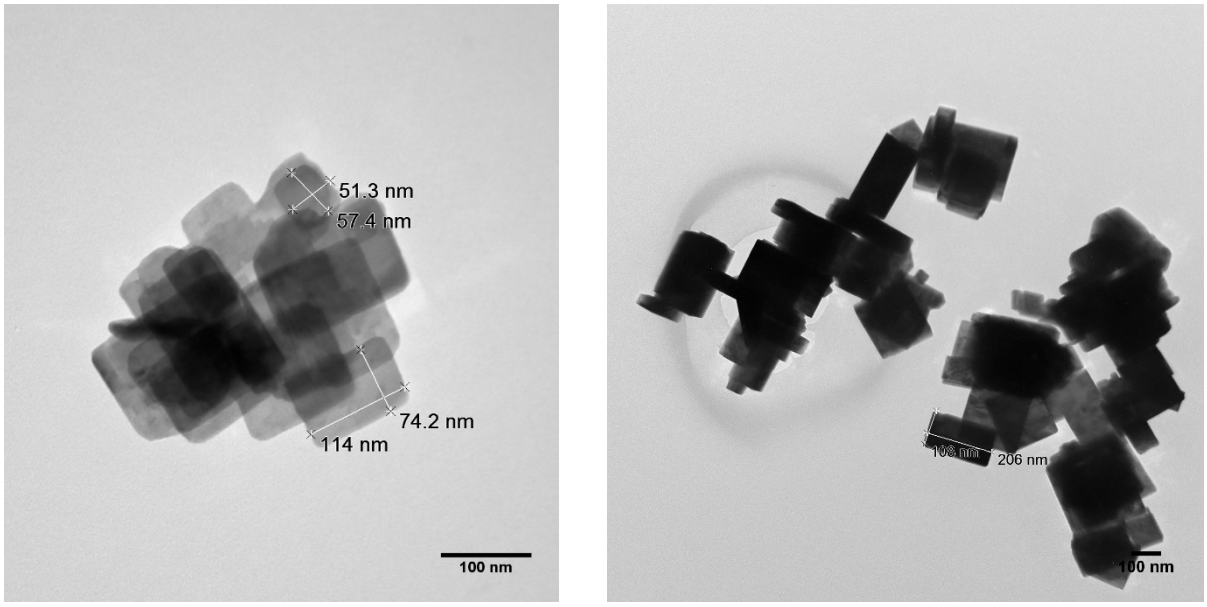
Нанопорошки WO_3, синтезированные при ~90°C с последующим температурным отжигом, также имеют прямоугольную форму, однако толщина их меньше, чем нанопорошков, синтезированных при 180°C (рис. 23).

Из ПЭМ снимков (рис. 24а) определены размеры нанопорошков (нанопластины) WO_3, синтезированных при ~90°C в виде прямоугольных кристаллов. Плоские образцы имеют размеры по двум направлениям в пределах 50-150 нм. Нанопорошки (наноблоки), синтезированные при температуре 180^{0}C, имеют размеры в пределах 50-250 нм (рис. 24б). Также видно, что уменьшая температуру синтеза, можно контролировать размерами нанопорошков. Нанопластины имеют очень малую толщину по сравнению с наноблоками, синтезированными при более высокой температуре.

Ma и другие авторы [150] получили нанопластины оксида вольфрама топохимическим методом с использованием Na_2WO_4 и тетрафторборной кислоты HBF_4. В результате синтеза при взаимодействии вольфрамата натрия с кислотой образуется вольфрамовая кислота H_2WO_4, кристаллическая решетка которой является важным фактором при дальнейшем росте кристаллов. Кристаллическая структура состоит из WO_6 октаэдров, которые окружены четырьмя атомами кислорода, и каждый слой WO_6 октаэдров связан с друг другом посредством водородных связей. Слои WO_6 октаэдров расположены вдоль направления [001]. Из-за слоистой структуры в виде разделенных молекулами воды вдоль направления [001] кристаллических плоскостей H_2WO_4 имеется тенденция к образовыванию пластинчатых нанокристаллов.

Meng и другие [151] синтезировали цветочную иерархическую структуру с использованием лимонной кислоты $C_6H_8O_7$ и выяснили, что (-COOH) функциональные группы является причиной роста нанопластин. В нашей работе также использована лимонная кислота для гидротермального роста нанокристаллов. Выяснилось, что синтез при нормальном атмосферном давлении и при температуре ~90°C с наименьшим временем синтеза (около часа) позволяет вырастить тонкие нанопластины, в то время как синтез в

автоклаве (давление выше атмосферного) при 180^0C в течение 4 часов приводит к росту более толстых нанопластин.



а б

Рисунок 24 – ПЭМ изображение нанопластин WO_3 синтезированных при ~90°C с последующим температурным отжигом при 500^0C (а) и наноблоков WO_3 синтезированных при 180°C (б)

На рисунке 25 приведены рентгенограммы образцов $ZnWO_4$, выращенных при уровне кислотности pH 7 и pH 10.. Как видно из рисунка, полученные порошки состоят из единственной фазы - вольфрамата цинка $ZnWO_4$, поскольку все наблюдаемые рефлексы в образце можно отнести к моноклинной структуре $ZnWO_4$ (карточка PDF#04-006-2537) с пространственной группой P2/C. Нанопорошки, синтезированные при уровне pH 7 и pH 10, имеют одинаковый набор рефлексов, однако интенсивность некоторых пиков отличаются. Как видно из эталона для моноклинного $ZnWO_4$ (карточка PDF#04-006-2537), стандартная интенсивность пика от рефлекса 100 в 3.6 раза больше интенсивности пика рефлекса 010. Из XRD данных, полученных для этих образцов, соотношение интенсивности пиков I_{100}/I_{010} равно ~ 3.8 для образцов, синтезированных при нейтральном pH, в то время как для образцов, синтезированных при pH 10, отношение I_{100}/I_{010}равно ~12. Это указывает на анизотропный рост кристаллов в направлении [100], что согласуется с литературными данными [152, 153].

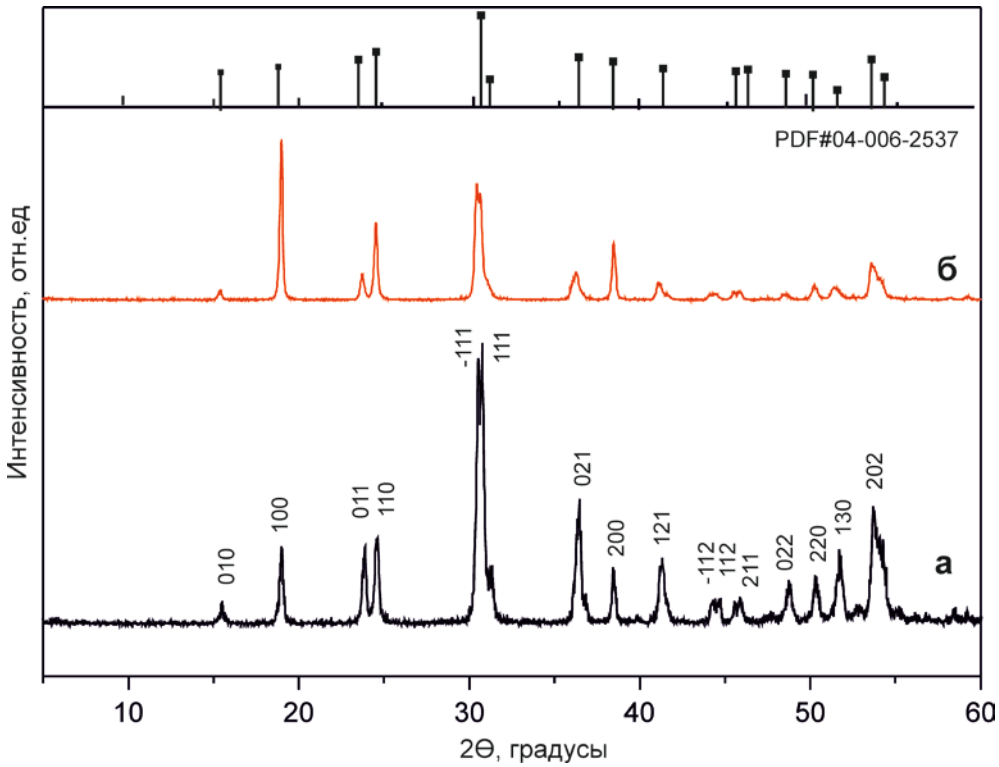


Рисунок 25 – Рентгенограммы (XRD) синтезированных нанопорошков $ZnWO_4$ при pH 7 (а) и pH 10 (б)

Элементный состав образцов исследован с помощью энерго-дисперсионного рентгенфлуоресцентного анализа (EDS). Как видно из рисунка 26, полученные нанопорошки состоят из W, Zn, O и не содержит примесей.

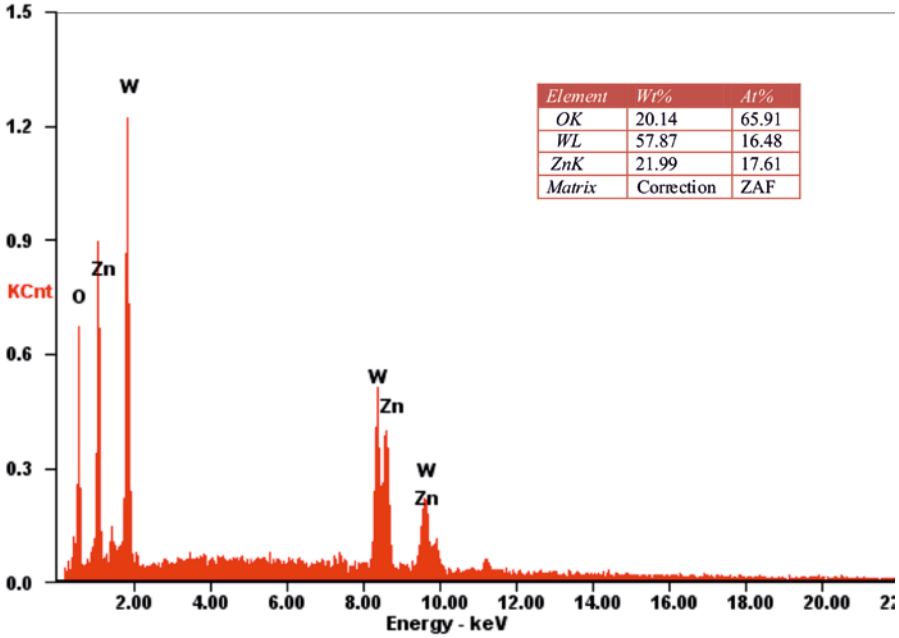


Рисунок 26 - Энерго-дисперсионный рентгенфлуоресцентный анализа (EDS) синтезированных нанопорошков $ZnWO_4$

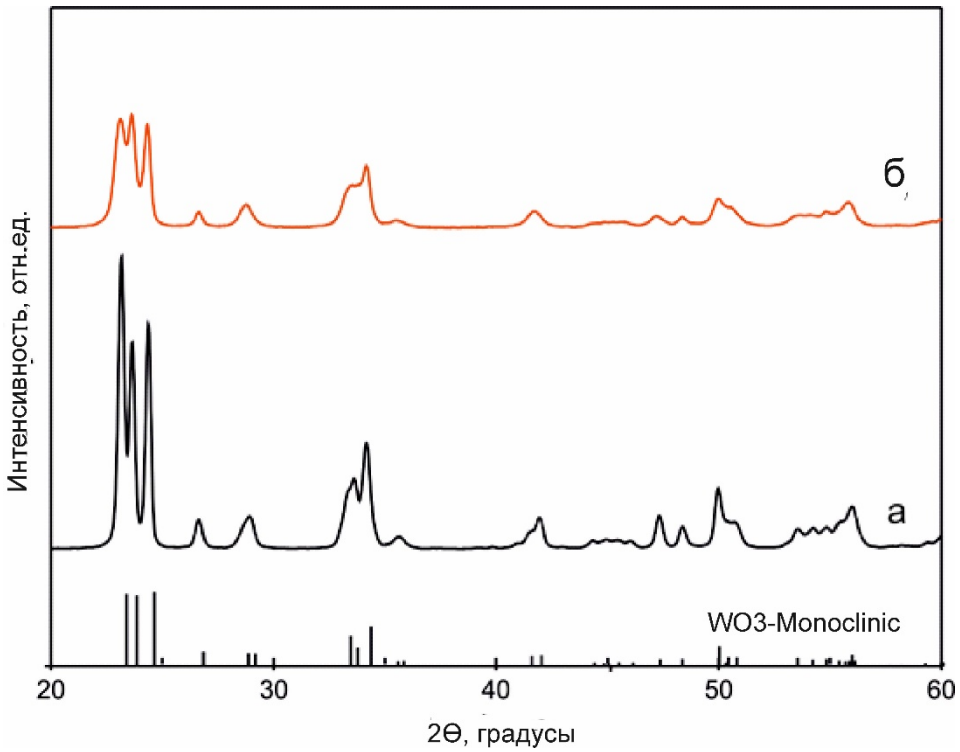


Рисунок 27 – Рентгенограммы (XRD) наноблоков WO_3, синтезированных при 180°C (а) и нанопластин WO_3, синтезированных при ~90°C с последующим температурным отжигом при 500 ^{0}C (б)

На рисунке 27 представлены рентгенограммы нанопорошков WO_3. Видно, что полученные двумя способами нанопорошки по структуре не отличаются и их XRD данные совпадают с эталоном JCPDS No-01-083-0950 для моноклинной модификации оксида вольфрама. Есть разница в полуширине пиков при сравнении XRD данных образцов, это связано с различными размерами кристаллитов.

Образцы оксида вольфрама подвергались обработке в атмосфере водорода в течение часа при температуре 450^{0}C. На рисунке 28 представлены XRD данные восстановленных нанопорошков оксида вольфрама Re-WO_3. XRD исследования показали, что образцы состоят из фаз металлического вольфрама beta-W (JCPDS card No 03-065-6453), оксида вольфрама Monoclinic WO_2 (JCPDS card No 00-032-1393) и фазы, соответствующей субстехиометрическому оксиду вольфрама с кислородными вакансиями $WO_{2.92}$ (JCPDS cardNo 01-073-2182). Путем обработки в водородной атмосфере можно получать различные нестехиометрические типы оксидов вольфрама, такие как $W_{25}O_{73}$/($WO_{2.92}$), W_5O_{14}/($WO_{2.8}$), $W_{18}O_{49}$/($WO_{2.72}$) и так далее.

В литературе известны следующие нестехиометрические оксиды вольфрама $W_{20}O_{58}$/$WO_{2.9}$ [154] (имеет темно-синий цвет), $W_{18}O_{49}$/$WO_{2.72}$ [155] (фиолетовый), которые являются электрохромными материалами с хорошими оптическими свойствами и могут применяться для создания газовых сенсоров [156, 157], электрохромных окон [158], суперконденсаторов [159] и в медицине [160].

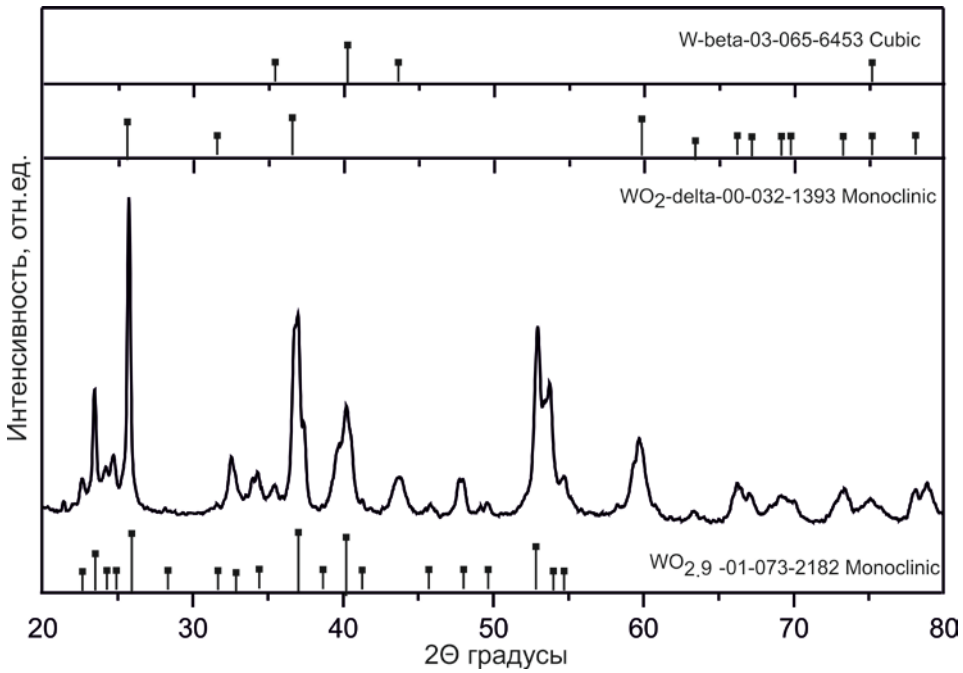


Рисунок 28 –XRD спектры WO_3 порошков после восстановления в водородной атмосфере при температуре 450 ^{0}C

Рамановская спектроскопия. Для изучения структурных свойств полученных образцов $ZnWO_4$ и WO_3 были проведены измерения спектров комбинационного рассеяния. Спектры регистрировались с использованием синего лазера в качестве источника света. Измерения проводились при комнатной температуре. Время облучения образцов лазерным излучением составляло 30 с и диаметр пятна (от лазера) на образце ~2 мкм. При 100% интенсивности мощность лазера составляла 35 мВт.

В таблице 2 приведены экспериментальные результаты по рамановским полосам, наблюдаемым в образцах, полученных в настоящей работе [161]. Из таблицы видно, что результаты литературных данных совпадают с экспериментальными данными для $ZnWO_4$, есть незначительное смещение полос, это может быть связано с размерами кристаллитов в полученных порошках в зависимости от условий синтеза [161]. При сравнении образцов, полученных при pH 7 и pH 10, значительных отличий в рамановских спектрах не обнаружено.

По результатам работ [162, 163] у вольфрамата цинка имеется 36 мод решетки в центре зоны Бриллюэна: $8A_g+10B_g+8Au+10Bu$, из них 18 активных рамановских мод. Максимальный по энергии пик имеет частоту около 906 см$^{-1}$, и соответствует симметричному растяжению связи O-W-O. Первый пик около 90 см$^{-1}$ не относится к колебанию решетки $ZnWO_4$, и возможно, появляется из-за особенности использованной дифракционной решетки рамановского спектрометра. Моды около 784 и 708 см$^{-1}$ ответственны за ассиметричное растяжение O-W-O. Рамановские моды A_g и B_g при 676, 545, 515 и 406 см$^{-1}$ относятся к модам растяжения длинных связей W-O. Менее интенсивные моды вблизи 123, 145, 164, 189 и 190 см$^{-1}$ принадлежат к симметричному растяжению

O-Zn-O, в то время как полосы 315, 266 и 273 $см^{-1}$ относится к колебаниям катионных подрешеток [164-166].

Таблица 2. Частоты фононных рамановских полос ($см^{-1}$) в синтезированных нанопорошках $ZnWO_4$ и сравнение с литературными данными [166]

Моды	Данные работы [166]	Образцы, синтезированные при 180°C, после отжига [161]
A_g	120.1	123
B_g	145.7	145
B_g	161.5	164.3
B_g	188.5	190
A_g	194.1	193.6
B_g	266	266
A_g	277.3	273.6
B_g	314.5	315
A_g (внутреннее)	341.5	342
B_g	355	355
A_g (внутреннее)	403.5	406.8
B_g	442	442
B_g	513	515.3
A_g	543.8	545.5
B_g (внутреннее)	672.9	676.9
A_g (внутреннее)	705.2	708.2
B_g (внутреннее)	781.6	784.4
A_g (внутреннее)	903.3	906.1

На рисунке 29 представлены спектры комбинационного рассеяния нанопорошков $ZnWO_4$, синтезированных в автоклаве при температуре 180°C с pH 10. Также для сравнения приведены спектры монокристаллов выращенные методом Чохральского. Из рисунка видно, что наблюдается 15 активных рамановских мод, однако при использовании дифракционной решетки с большим числом штрихов можно разделить полосу на пики при 189 и 196 $см^{-1}$. (рис 30). То же самое наблюдается для области ~270 и ~350 $см^{-1}$, как видно из рисунка 30, эти широкие пики расщепляются, что совпадает с литературными данными [161, 166].

Пунктирными линиями указаны положения рамановских полос $ZnWO_4$ по литературным данным [166], пики, отмеченные крестиками (x), появляются из-за особенности использованной дифракционной решетки и, возможно, являются гармониками линий при 91 и 123 $см^{-1}$.

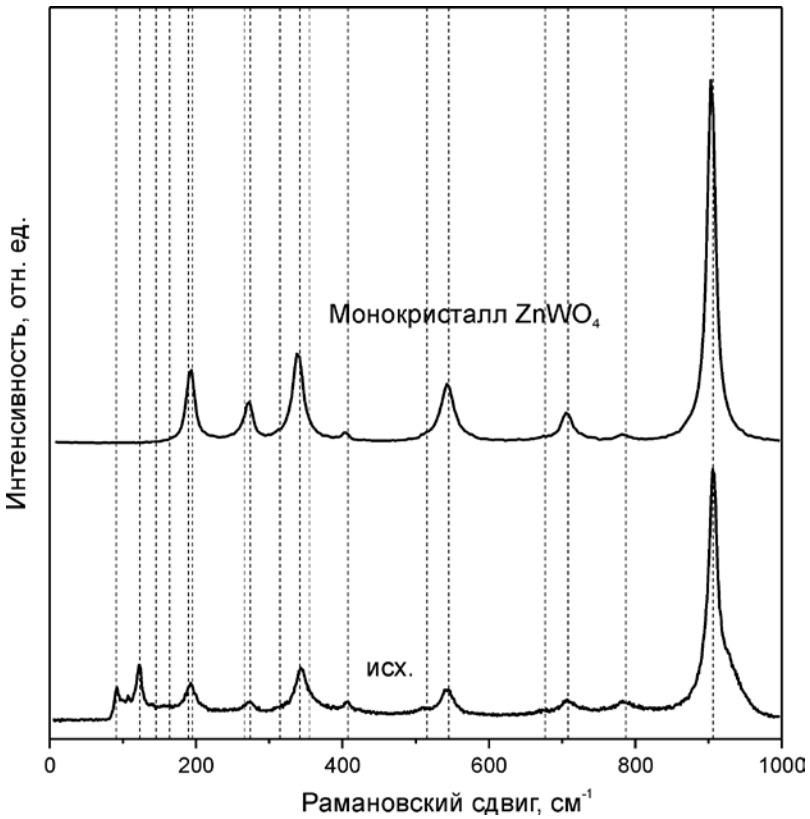


Рисунок 29 –Рамановский спектр нанопорошков $ZnWO_4$, синтезированных при 180°С

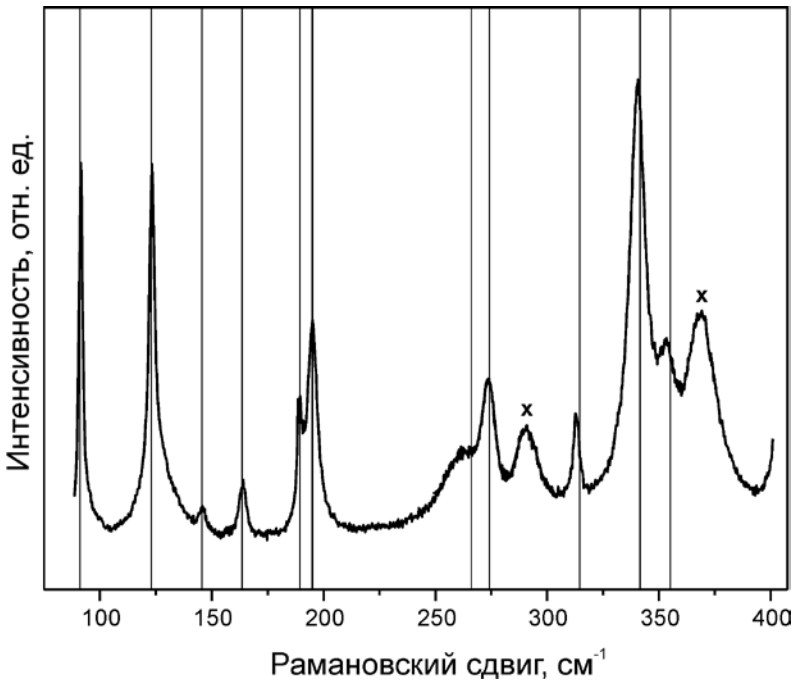


Рисунок 30 – Рамановские спектры записанные с более высоким разрешением для нанопорошков $ZnWO_4$, синтезированных при 180°С.

Исследованы рамановские спектры синтезированных порошков оксида вольфрама. Спектры рамановского рассеяния нанопорошков WO_3, синтезированных при ~90°С с последующим температурным отжигом 500^0С и

наноблоков WO_3, синтезированных при 180°С, представлены на рисунке 31. Основными колебательными модами для решетки WO_3 являются валентные колебания с изменением длин связей (ν), деформационные колебания с изменением углов между связями – плоскостные (δ) и внеплоскостные (γ). Известно, что эти моды оксида вольфрама находятся в области частот ~807, ~716, ~271 $см^{-1}$, которые соответствуют растяжению связи O-W-O, W-O и изгибу O-W-O [167]. Также наблюдается группа слабых пиков ниже 200 $см^{-1}$, они относятся к колебанием решетки, тогда как острые пики около 270 и 330 $см^{-1}$ относятся к деформации изгиба δ (O-W-O) [168].

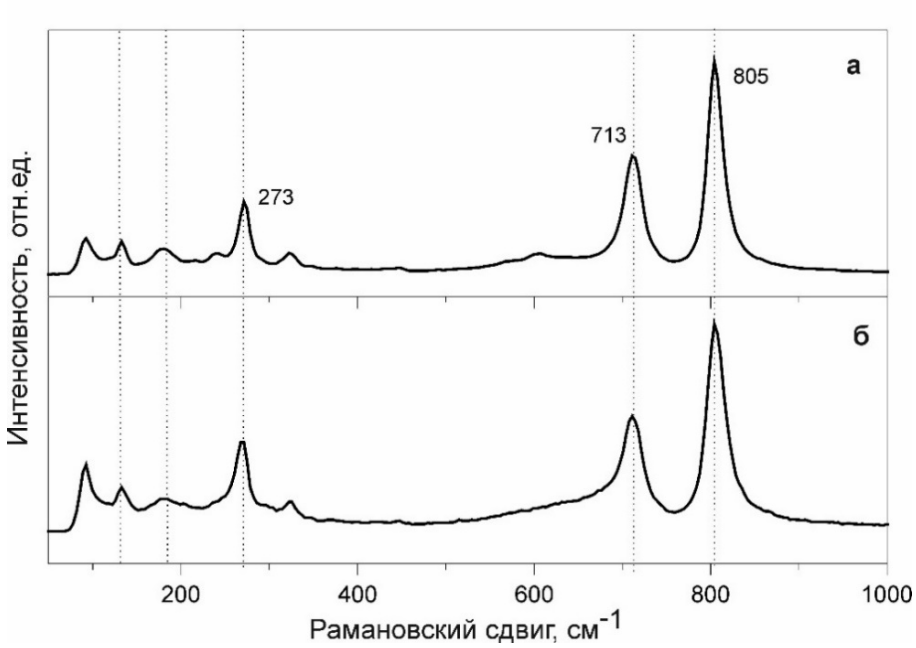


Рисунок 31 - Рамановские спектры нанопорошков WO_3, синтезированных при ~90 °С с последующим температурным отжигом 500 °С (а) и наноблоков WO_3, синтезированных при 180 °С (б)

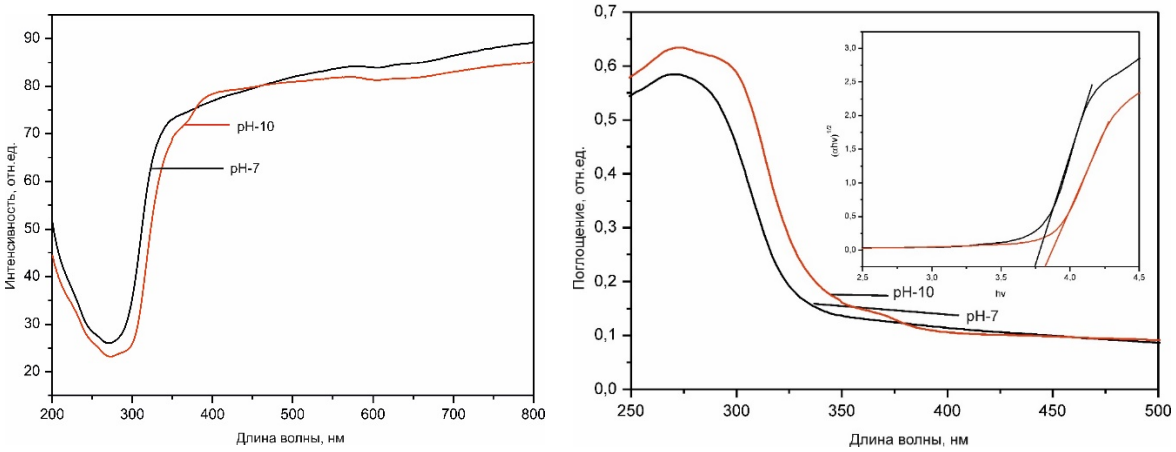
Поглощающая способность света и оптическая ширина запрещенной зоны фотокатализаторов является важным параметром. Так как полученные нанопорошки не прозрачные, оптические свойства образцов были изучены с помощью измерения спектров диффузного отражения (UV-VIS Diffuse reflectance). На рисунке 32 представлены спектры диффузного отражения (а) и поглощения (б), вычисленные встроенной программой обработки спектрометра Cary 5000 из спектров отражения, для образцов $ZnWO_4$. Из спектров видно, что наблюдается резкий рост поглощения в ультрафиолетовой области при длинах волн короче, чем 350 нм. Образцы имеют белый цвет, что соответствует отсутствию оптического поглощения в видимой области. Выше по энергиям, чем 350 нм, оптическое поглощение резко нарастает в области края фундаментального поглощения (ФП). Хвост после края ФП как правило, объясняется присутствием дефектов и примесей, а также неселективным рассеянием. Также из спектров видно, что наблюдается смещение полосы

поглощения в длинноволновую область для кристаллов, выращенных при высоких значениях pH.

В правом верхнем углу рисунка 32 показана кривая Тауца, из которого оптическая ширина запрещенной зоны $ZnWO_4$ оценивалась с помощью уравнения:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^2 \quad (35)$$

где α-коэффициент поглощение, E_g – оптическая ширина запрещенной зоны полупроводника. Из зависимости $(\alpha hv)^{1/2}$ от hv оценена ширина запрещенной зоны полученных нанопорошков $ZnWO_4$, которая лежит в пределах 3.7 эВ для образцов $ZnWO_4$, синтезированных при уровнях кислотности 10, и 3.8 эВ для образцов, синтезированных при нейтральном pH.



а б

Рисунок 32 – Спектры диффузного отражения (а) и вычисленные из спектров диффузного отражения спектр поглощения (б) нанопорошков $ZnWO_4$, синтезированных при значениях pH 7 и pH 10

В литературе ширина запрещенной зоны вольфрамата цинка оценивалась разными методами, и найденные значения лежат в пределах 3.7-6 эВ. Высокие значения E_g 4-6 эВ найдены в основном для монокристаллов $ZnWO_4$ из спектров возбуждения фосфоресценции, а для нанопорошков, таких как наностержни и наночастицы $ZnWO_4$, ширина запрещенной зоны оценивалась в пределах 3.5-4 эВ из спектров поглощения, где не учитываются экситонные переходы.

На рисунке 33 представлены спектры поглощения, вычисленные из спектров диффузного отражения для наноблоков WO_3, синтезированных при 180°C и нанопластин WO_3, синтезированных при ~90°C, с последующим температурным отжигом 500°C. В отличие от $ZnWO_4$, оксид вольфрама имеет поглощение при длинах волн более 500 нм, что говорит о том, что материал чувствителен к видимому свету. Полученные порошки WO_3 имеют желто-

зеленый цвет. Ширина запрещенной зоны оценивается как 2.7 и 2.85 для WO_3 - нанопластин и WO_3 наноблоков соответственно.

Фотолюминесценция. Известно, что $ZnWO_4$ обладает хорошей фотолюминесценцией и является материалом для сцинтилляторов. Природу фотолюминесценции $ZnWO_4$ связывают с излучательными электронными переходами в комплексе октаэдров WO_6

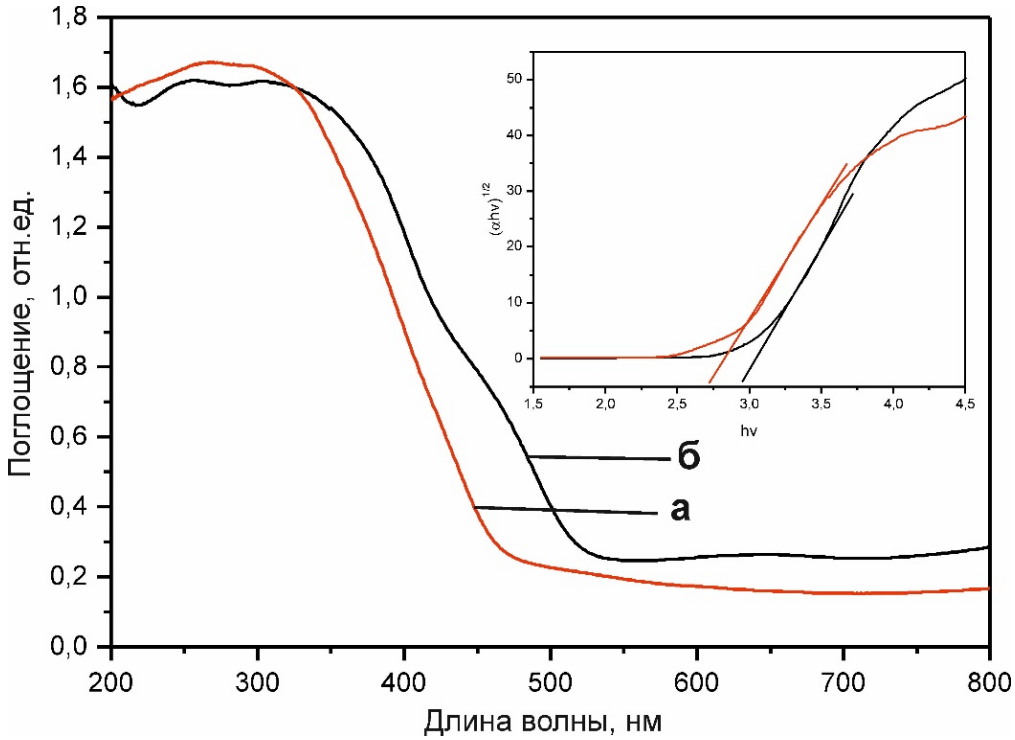


Рисунок 33 – Спектры поглощения (вычисленные из спектров диффузного отражения) наноблоков WO_3, синтезированных при 180°С (а) и нанопластин WO_3, синтезированных при ~90°С с последующим температурным отжигом при 500 ^{0}С (б)

Фотолюминесцентные (ФЛ) свойства полученных нанопорошков $ZnWO_4$ были измерены на спектрофотометре Cary Eclipse (Agilent). Регистрация проводилось при комнатной температуре с источником возбуждения - ксеноновая лампа. Перед измерением спектров ФЛ были измерены спектры возбуждения в диапазоне длин волн от 270 нм до 370 нм. Максимум наблюдается в области 300 нм, поэтому при регистрации спектров ФЛ возбуждение осуществлялось на длине волны 300 нм.

На рисунке 34 приведены спектры ФЛ нанопорошков $ZnWO_4$ и в правом верхнем углу спектры возбуждения. В спектре ФЛ наблюдается широкая полоса в области 380-650 нм с максимумом на 475 нм. Учитывая ширину запрещенной зоны (~3.7 эВ) и положение максимума ФЛ при ~2.6 эВ, можно сделать вывод, что ФЛ является примесной. Интенсивность ФЛ нанопорошков $ZnWO_4$, полученных при pH 10, превышает интенсивность ФЛ порошков, синтезированных в нейтральных pH. Положение и форма полосы ФЛ не зависит от уровня pH при синтезе [169].

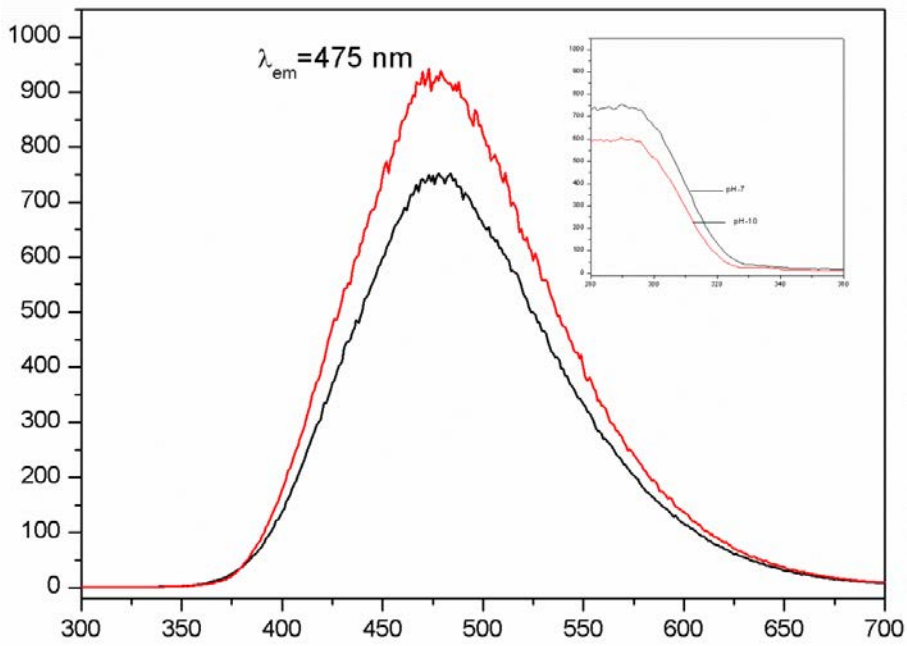


Рисунок 34 – Спектры фотолюминесценции порошков $ZnWO_4$, синтезированных при значениях pH 7 и pH 10

3.2 Фотокаталитическая активность $ZnWO_4$ и WO_3

Фотокаталитическая (ФК) активность полученных порошков оценивалась в реакции окисления органического красителя Родамин Б. В качестве источника света использовалась ртутная лампа.

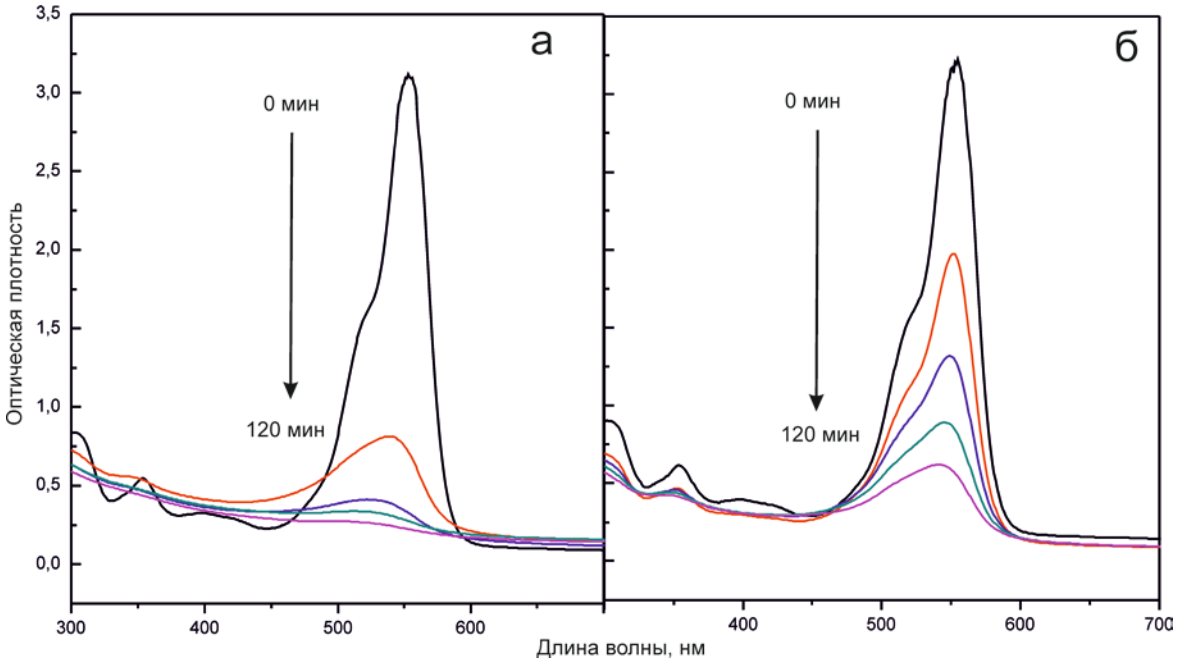


Рисунок 35 – Оптическая плотность водного раствора Родамина Б содержащий нанопорошки $ZnWO_4$, синтезированные при pH 10 (а) и ph 7 (б) при продолжительности ультрафиолетового облучения 0, 30, 60, 90, 120 мин

На рисунке 35 представлены спектры оптической плотности раствора красителя родамина Б, содержащего нанопорошки $ZnWO_4$, синтезированные при кислотности раствора pH 7 и 10. На рисунке показаны исходные спектры и спектры после засветки ультрафиолетовой лампой в течение 30, 60, 90 и 120 мин. Видно, что оптическая плотность падает при засветке ультрафиолетом, что свидетельствует о разложении красителя родамина за счет фотокаталитической активности полученных нанопорошков $ZnWO_4$.

На рисунке 36 показана кинетика спада оптической плотности в полосе поглощения родамина от времени засветки для синтезированных $ZnWO_4$ нанопорошков, полученных гидротермальным методом. Видно, что повышение уровня кислотности ростового раствора позволяет получать более высокую фотокаталитическую активность. В присутствии фотокатализатора $ZnWO_4$, выращенного при высоком уровне pH, деградирует 90% процентов красителя в течение двух часов облучения, тогда как всего около 60% деградирует в присутствии $ZnWO_4$ нанопорошков, выращенных в нейтральных условиях[170].

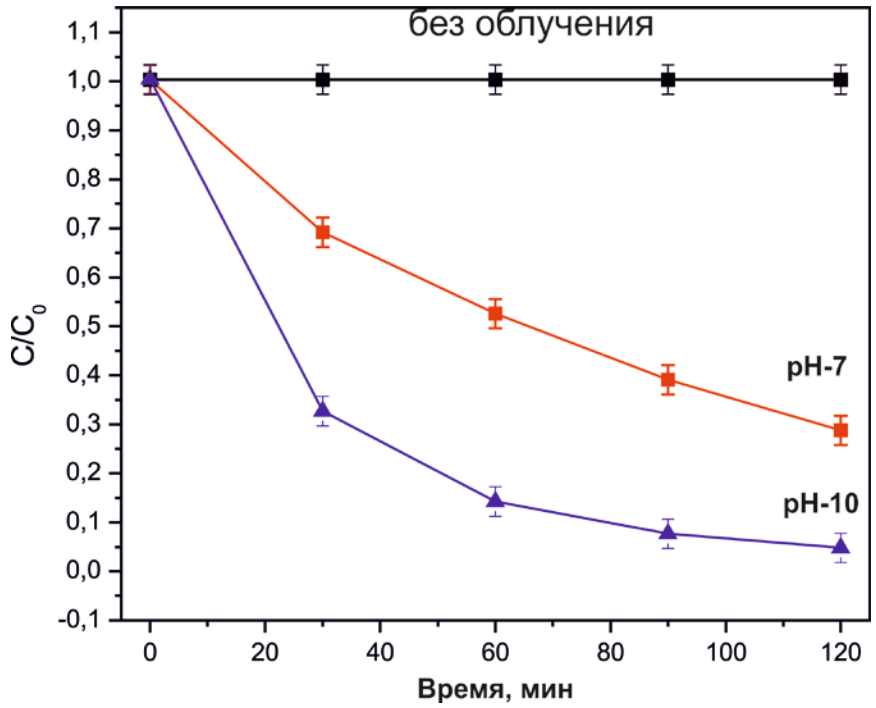


Рисунок 36 – Кинетические кривые фотокаталитического окисления водного раствора Родамина Б содержащий нанопорошки $ZnWO_4$, синтезированные при pH 7 и pH 10

Стабильность фотокатализаторов является немаловажным фактором для очистки воды от органических красителей. Многие полупроводники под воздействием света подвергаются фотокоррозии, нестабильны в водных средах и теряют фотокаталитическую активность со временем. Поэтому был проведен тест на проверку стабильности полученных порошков $ZnWO_4$. Для проведения теста использовался 9 мг нанопорошка $ZnWO_4$, выращенного в условиях с pH 10. После облучения в течение 120 мин, порошки отфильтровывались с

помощью мембранного фильтра, и заливался свежий раствор Родамина Б. Затем цикл фотодеградации красителя повторялся. Всего проведено 4 цикла фотодеградации для проверки стабильности активности. Из рисунка 37 видно, что полученные порошки $ZnWO_4$ имеют хорошую стабильность. Есть незначительное уменьшение активности порошков с течением повторных циклов, что может быть связано с потерей исходной массы порошков при фильтрации. Из рисунка 38 можно увидеть деградацию цвета красителя в водном растворе до и после облучения в течение 120 мин с порошками $ZnWO_4$ с pH 10. Деградация цвета красителя в воде является наглядным результатом того, что происходит разложение красителя под воздействием света при присутствии фотокатализатора $ZnWO_4$.

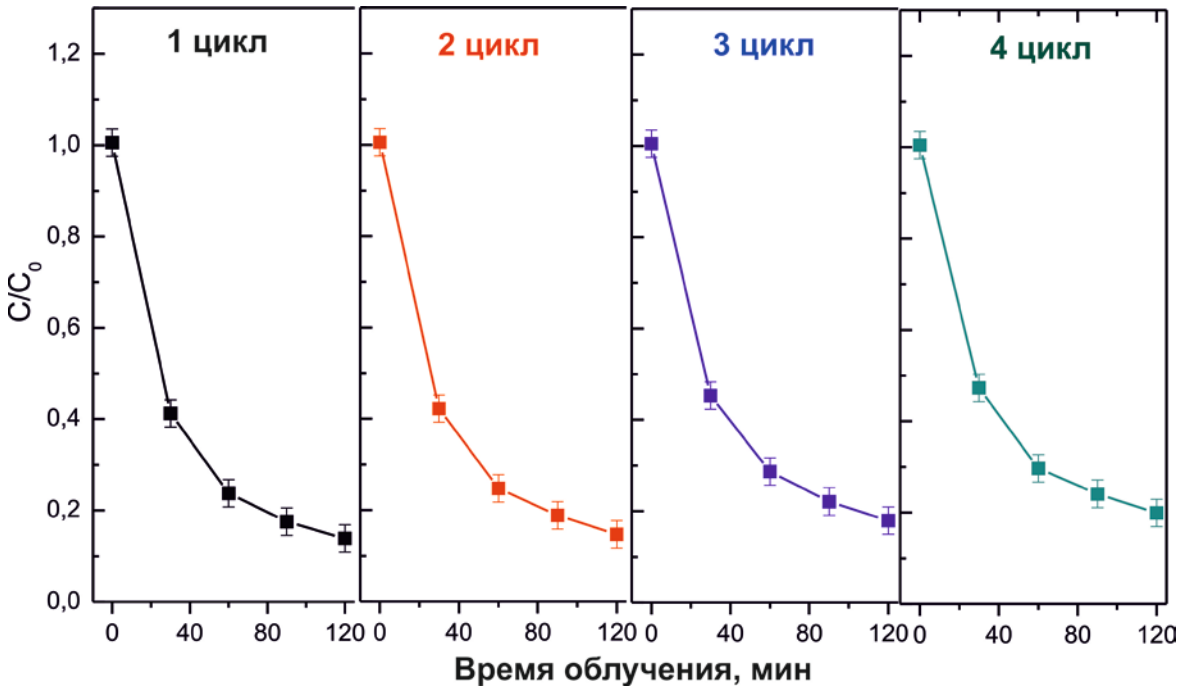


Рисунок 37 –Фотокаталитическое окисления водного раствора Родамина Б содержащий нанопорошки $ZnWO_4$, синтезированные при pH 10 при повторении четырех циклов

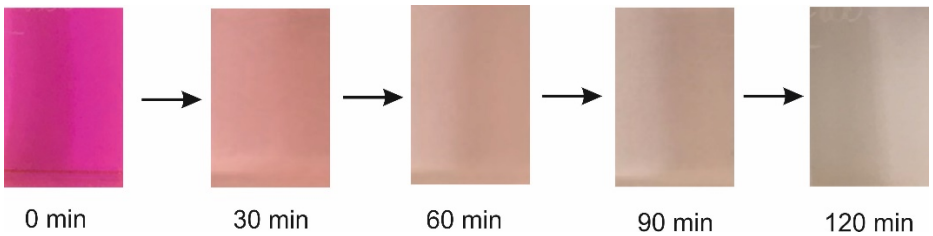


Рисунок 38 – Цвет красителя Родамин Б, содержащего нанопорошки $ZnWO_4$, исходного и в процессе облучения УФ в течении до 120 мин

Вторым объектом исследования для фотокатализа были нанопорошки WO_3 при температуре 95^0C с последующим отжигом на воздухе при 500^0C и в автоклаве при 180^0C для теста фотокаталитических свойств образцов.

На рисунке 39 приведено сравнение кинетических кривых фотокаталитического окисления водного раствора Родамина Б, содержащего нанопластины WO_3, синтезированные при ~90°C с последующим температурным отжигом 500 ^{0}C, и наноблоки WO_3, синтезированные при 180°C. Как видно из рисунка, WO_3 нанопластины имеют относительно высокую фотокаталитическую активность. Это можно объяснить эффектами более высокой удельной площади полученных образцов нанопластин WO_3. Однако несмотря на то, что WO_3 имеет меньшую ширину запрещенной зоны по сравнению с $ZnWO_4$, вольфрамат цинка имеет более высокую фотокаталитическую активность. Это, возможно, связано с тем, что дно зоны проводимости относительно стандартного водородного электрода для $ZnWO_4$ находится выше (-0.04 В), чем у WO_3 (+0.2 В). То есть, восстановительная способность электронов у $ZnWO_4$ выше, чем у WO_3.

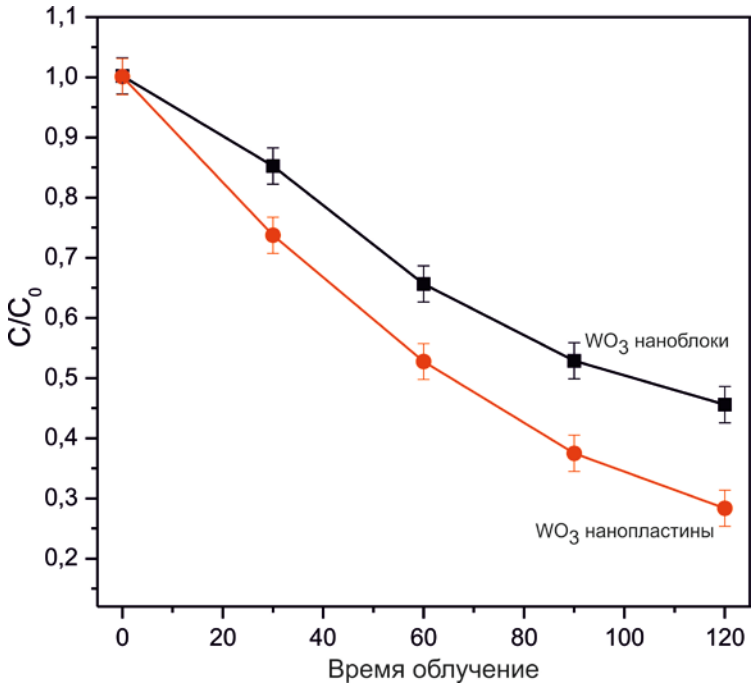


Рисунок 39 – Кинетические кривые фотокаталитического окисления водного раствора Родамина Б, содержащего нанопорошки WO_3

Известно, что решетка оксида вольфрама допускает значительное отклонение от стехиометрии, поэтому в WO_3 может наблюдаться большой дефицит кислорода, что определяет хорошие каталитические и поглощающие свойства [56]. В работе [56] соединение $W_{18}O_{49}$ показало высокий коэффициент поглощения в видимой области излучения и каталитическую способность при разложении органических красителей по сравнению с моноклинной модификацией WO_3. Нанопорошки $W_{18}O_{49}$ были синтезированы с помощью сольвотермического метода с использованием триэтиленгликоля и WCl_6 [56].

В нашей работе полученные порошки WO_3 имели моноклинную структуру (рис. 27). С целью получить нестехиометрический WO_{3-x} и повысить фотокаталитическую активность нанопорошков WO_3, нанопластины, имеющие

относительно высокую фотокаталитическую активность, подвергались водородной обработке при температуре 450 °C. На рисунке 40 представлены спектры оптической плотности раствора красителя родамина Б с WO_3 нанопластинами до (а) и после (б) водородной обработки. По результатам XRD было обнаружено (рис. 28), что после водородной обработки формируются оксиды вольфрама, обогащенные кислородными вакансиями. Сравнивая фотокаталитическую активность образцов оксида вольфрама до и после водородной обработки, можно увидеть, что водородная обработка приводит к увеличению фотокаталитической активности образцов, связанному с увеличением нестехиометричности решетки.

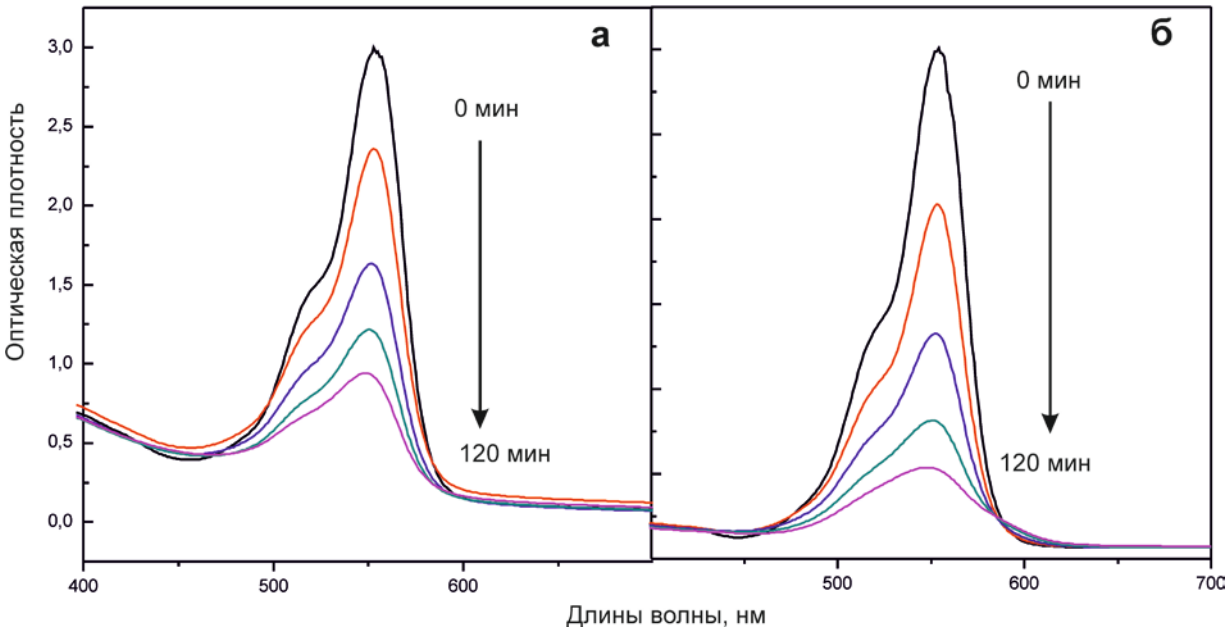


Рисунок 40 – Оптическая плотность водного раствора Родамина Б содержащий нанопорошки WO_3 (а) и после водородной обработки в течение часа при 450 ^{0}C (б) при продолжительности ультрафиолетового облучения 0, 30, 60, 90, 120 мин

На рисунке 41 приведены временные зависимости деградации красителя с образцами оксида вольфрама до и после восстановления в водородной атмосфере при облучении ультрафиолетовом светом в течение двух часов. Видно, что около 50% красителя деградирует в течение 90 минут с оксидом вольфрама и 75% с восстановленными нанопорошками оксида вольфрама. Положительное влияние водородной обработки можно связать с образованием кислородных вакансий в решетке оксида вольфрама.

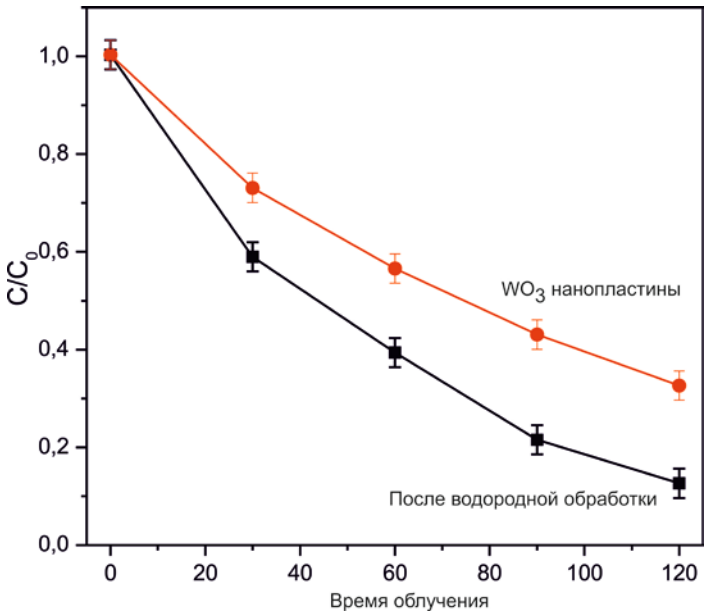


Рисунок 41 - Кинетические кривые деградации водного раствора Родамина Б содержащий нанопорошки WO_3, до и после водородной обработки

Если построить временную зависимость в координатах -ln(C/C$_0$) и t (рис. 42), то можно увидеть, что процесс деградации красителя является реакцией первого порядка. Можно оценить константу скорости деградации с помощью следующей формулы:

$$ln\frac{C_\tau}{C_0} = ln\frac{D_\tau}{D_0} - k\tau \quad (36)$$

где C_τ - концентрация в момент времени τ, C_0-концентрация в начальный момент, D_τ и D_0 - оптическая плотность в момент времени τ и в начальный момент соответственно, к- константа скорость деградации, τ – время реакции.

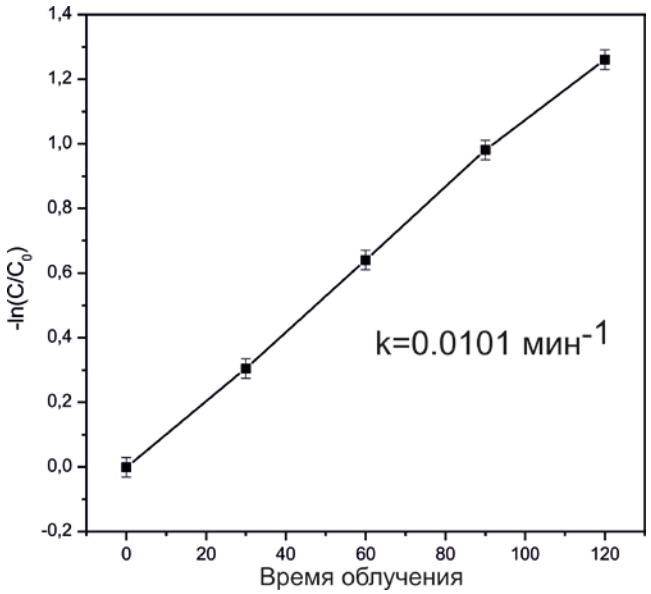


Рисунок 42 - Кинетическая кривая Родамин Б раствора в координатах -ln(C/C$_0$) и по времени для нанопорошков WO_3, восстановленного в водороде в течение часа при 450 ^{0}C

Таким образом для сравнения фотокатализаторов оценивались постоянная скорости деградации для всех образцов (таблица 3). Видно, что наилучшую ФК имеют нанопорошки $ZnWO_4$ с pH 10.

Таблица 3 – Постоянная скорости деградации для синтезированных образцов

Образцы	k, $мин^{-1}$
WO3 нанопластины	0.0053
WO3 наноблоки	0.0037
WO3 нанопластины восстановленные в водороде	0.0101
ZnWO4 с pH 7	0.0122
ZnWO4 с pH 10	0.037

В работе также были оптимизированы ФК активности с помощью изменения массы фотокатализаторы в объеме красителя 125 мл. Выяснилось, что в зависимости от размеров частиц надо оптимизировать исходную массу фотокатализатора, участвующей в ФК реакций. На рисунке 43 приведена зависимость ФК активности от массы исходного вещества. Для оксида вольфрама оптимальная масса 4 мг, в то время как для оксида вольфрама после водородной обработки наиболее высокая фотокаталитическая активность наблюдается при массе загрузки 5 мг. Это можно объяснить тем, что при увеличении массы фотокатализатора раствор становится мутным, и не все частицы могут провзаимодействовать со светом и участвовать в ФК реакции.

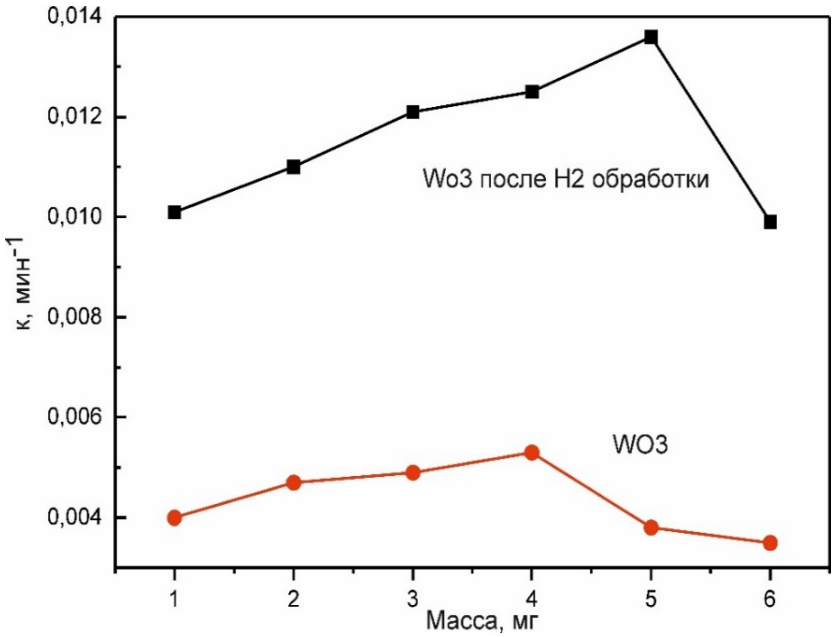


Рисунок 43 – Зависимость постоянной скорости деградации от массы фотокатализатора

Выводы по главе

Синтезированы нанопорошки $ZnWO_4$ и WO_3 для разложения органического красителя под действием света. Исследована фотокаталитическая активность в зависимости от технологических условий синтеза, таких, как температура синтеза и pH раствора. Обнаружена значительная фотокаталитическая активность нанопорошков $ZnWO_4$ при увеличении pH раствора, при таких условиях синтеза растут наностержни с поперечным сечением ~50 нм и длиной до 300 нм. Были синтезированы наноблоки WO_3 при температуре 180^0C и нанопластины WO_3 с меньшей толщиной при относительно низкой температуре синтеза ~90^0C. Обнаружено положительное влияние водородной обработки на фотокаталитичесую активность WO_3 нанопорошков. Определены постоянные времени для процесса ФК деградации для всех синтезированных образцов.

4 СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА И ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

В настоящей главе представлены результаты исследований образцов синтезированных наночастиц оксида вольфрама для создания электродов суперконденсаторов. Представлены основные характеристики как морфология и структура полученных наночастиц оксида вольфрама методом пиролиза и темплатный метод с использованием волокнистой матрицы.

Также представлены сравнительные исследования электрохимических характеристики электродов из образцов синтезированного оксида вольфрама и восстановленного оксида вольфрама с использованием методов циклической вольтамперометрии, импедансной спектроскопии и гальваностатического заряда-разряда.

4.1 Синтез и характеристики частиц оксида вольфрама и восстановленного оксида вольфрама

Первый метод синтеза, примененного в настоящей работе, включает в себя пиролиз аэрозоля раствора прекурсоров. Этот метод позволяет получать сферические частицы оксида вольфрама с гексагональной структурой. Образцы, полученные этим методом, обозначены как WO_3-A. Второй метод - это темплантный метод с использованием волокнистой матрицы (обезжиренный хлопок) с получением мелких частиц с моноклинной структурой. Матрица с прекурсорами отжигалась на воздухе с формированием частиц оксида вольфрама. Образцы, полученные этим методом, обозначены как WO_3-B. Дальнейший температурный отжиг в атмосфере водорода приводит к формированию структуры $W@WO_3$, состоящей из металлического вольфрама с хорошей проводимостью и тонкого слоя оксида на поверхности металла.

Изучены структурные характеристики с помощью рентгеноструктурного анализа и рамановской спектроскопии. Электрохимические методы, такие как циклическая вольтамперометрия, импеданс, гальваностатический заряд-разряд, были проведены для тестирования электродов из $W@WO_3$.

Данные СЭМ микроскопии синтезированных образцов приведены на рисунке 44. Сферические частицы оксида вольфрама получаются при использовании метода синтеза путем пиролиза аэрозоля. Размеры частиц образцов WO_3-A зависят в основном от концентрации раствора и слабо зависят от температуры синтеза T_{syn}. После отжига в атмосфере водорода морфология меняется несущественно, гладкая поверхность сферических частиц становится шероховатой. На рисунке 44 (в, г) приведены СЭМ снимки образцов WO_3-B, полученных темплатным методом.

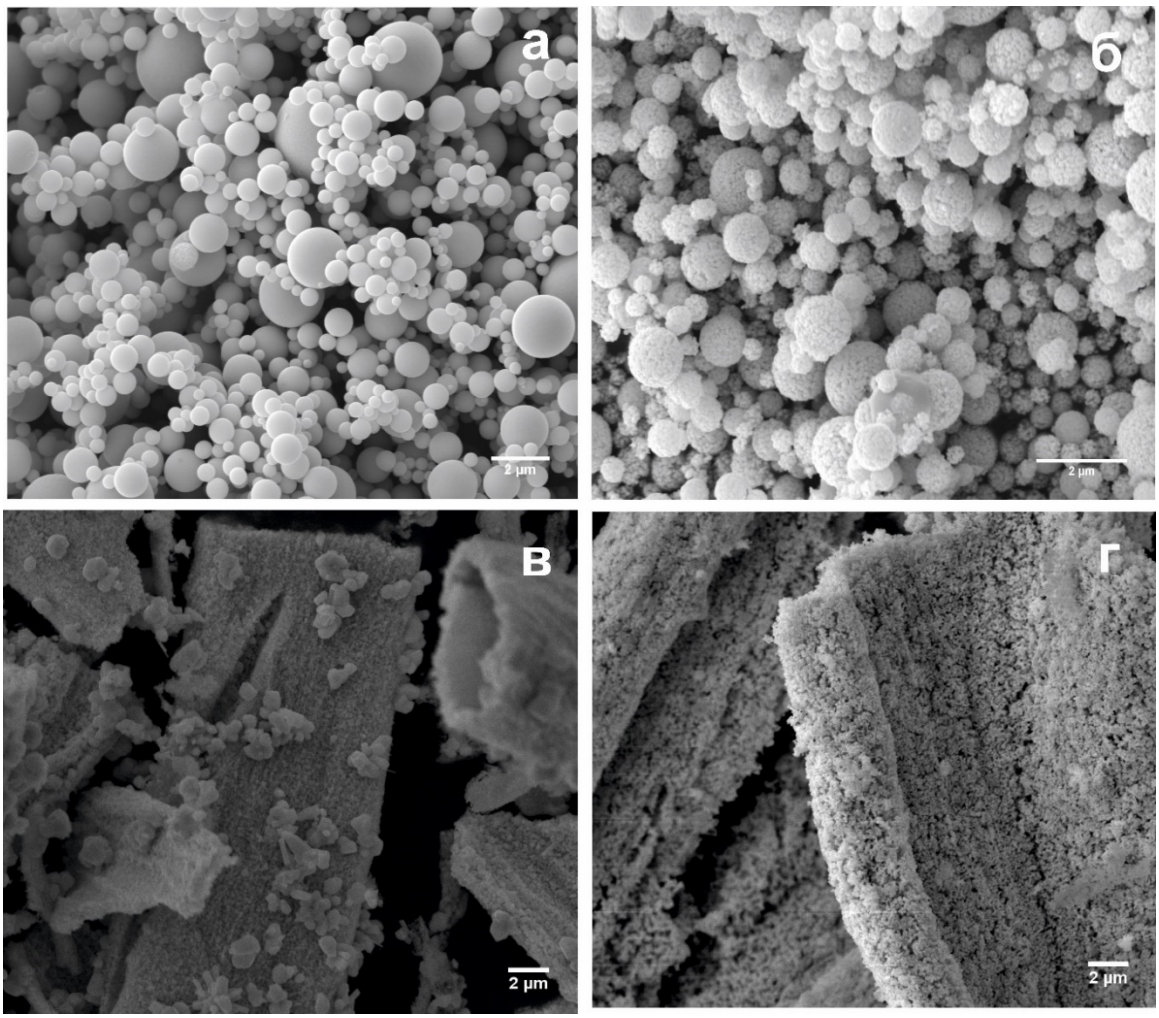


Рисунок 44 - СЭМ изображения образцов WO_3-A, синтезированных пиролизом в атмосфере воздуха при 600^0C (а), восстановленные образцы Re-WO_3-A после отжига в атмосфере водорода при 400 ^{0}C (б), образцы WO_3-B сразу после синтеза в атмосфере воздуха при 600^0C (в) и восстановленные образцы Re-WO_3-B после отжига в атмосфере водорода при 400 ^{0}C (г)

XRD спектры для образцов WO_3-A, полученных пиролизом аэрозольных частиц при T_{syn}=350^{o}C, содержат широкие линии (рисунок 45), то есть полученный материал имеет аморфную структуру. Однако уже при T_{syn}=400^{o}C наблюдаются только рефлексы, принадлежащие гексагональному оксиду beta-WO_3 (карточка JCPDS No-01-085-2459). Средний размер кристаллитов оценивался по рентгеновским данным, с использованием формулы Шеррера-Селякова [171, 172].

Таким образом, пиролиз аэрозоля является простым и производительным способом получения фазы гексагонального WO_3, перспективного для создания псевдоконденсатора [173, 174]. Гексагональный h-WO_3 имеет псевдоемкость значительно выше, чем WO_3, благодаря особенностям строения решетки [24].

Для образцов, синтезированных при T_{syn}=400^{o}C, получена для размеров кристаллитов оценка ~35 нм. Интересно заметить, что рост температуры синтеза от 400 до 500^{o}C вызывает быстрое уменьшение размеров кристаллитов гексагональной метастабильной фазы WO_3, что говорит о подавлении

формирования h-WO_3 с повышением температуры. При T_{syn}=500°C размер кристаллитов h-WO_3 составляет уже около 7 нм, и появляются рефлексы стабильной моноклинной модификации WO_3 с пространственной группой симметрии P21/n (карточка JCPDS No-01-083-0950). Моноклинная фаза WO_3 становится основной фазой при T_{syn}=600-700°C (рисунок 45).

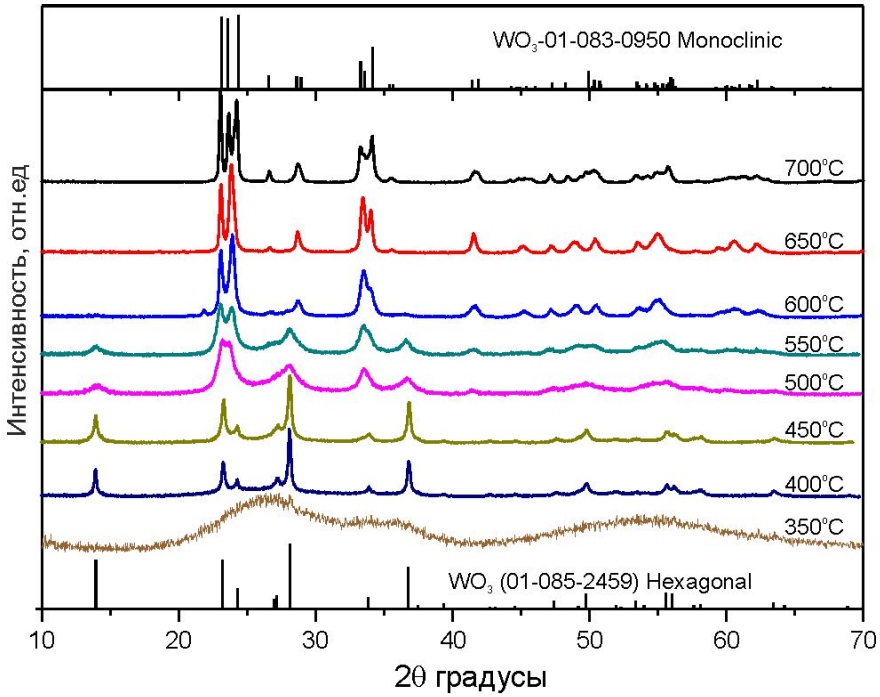


Рисунок 45 - Дифрактограммы нанопорошков WO_3-A полученных при температурах синтеза от 350 до 700°C

Основные XRD линии в нанопорошках WO_3-B, полученных пиролизом с использованием матрицы из волокнистых материалов (рис. 46), совпадают с эталоном JCPDS No-01-083-0950 для моноклинной модификации оксида вольфрама. Присутствуют также слабые рефлексы от гексагональной фазы (WO3 01-085-2459 Hexagonal) при углах 28.2, 36.7 и 39.3°. Полуширина линий XRD уменьшалась с ростом температуры синтеза. Наиболее мелкие кристаллиты получены при низких температурах. Оценка размеров кристаллитов WO_3 по полуширине XRD рефлексов дает величину ~7 нм для нанопорошков, полученных при 400°C и около 30 нм для нанопорошков, полученных при 700°C.

Восстановление нанопорошков оксида вольфрама проведено путем отжига в атмосфере водорода. XRD исследования показали, что уже при отжиге 500°C-1 час появляется фаза W, при отжиге 550°C-1час основными фазами являются металлический вольфрам и оксид WO_2 (JCPDS cardNo 01-086-0134), а при отжиге 600°C-1 час образцы состоят только из фаз металлического вольфрама W и beta-W. На рисунке 47 приведены XRD спектры для образцов восстановленного оксида вольфрама Re-WO_3-A и Re-WO_3-B, полученных при T_{syn}=400-650°C и восстановленных при 600°C. При этом образец WO_3-A, синтезированный при T_{syn}=400°C и содержащий основную фазу

гексагонального WO_3, после восстановления состоит в основном из фазы метастабильного вольфрама beta-W (JCPDS card No 00-047-1319).

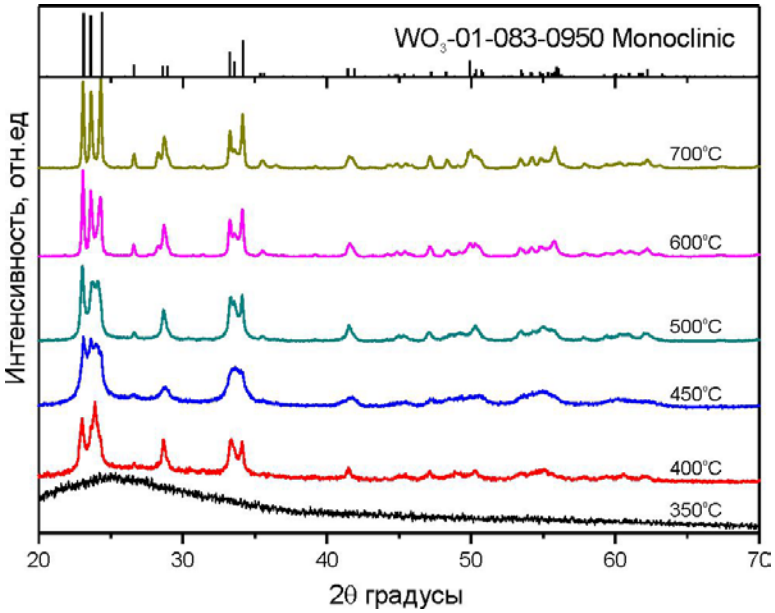


Рисунок 46 - Дифрактограммы нанопорошков WO_3-B полученных при температурах синтеза от 350 до 700ºC

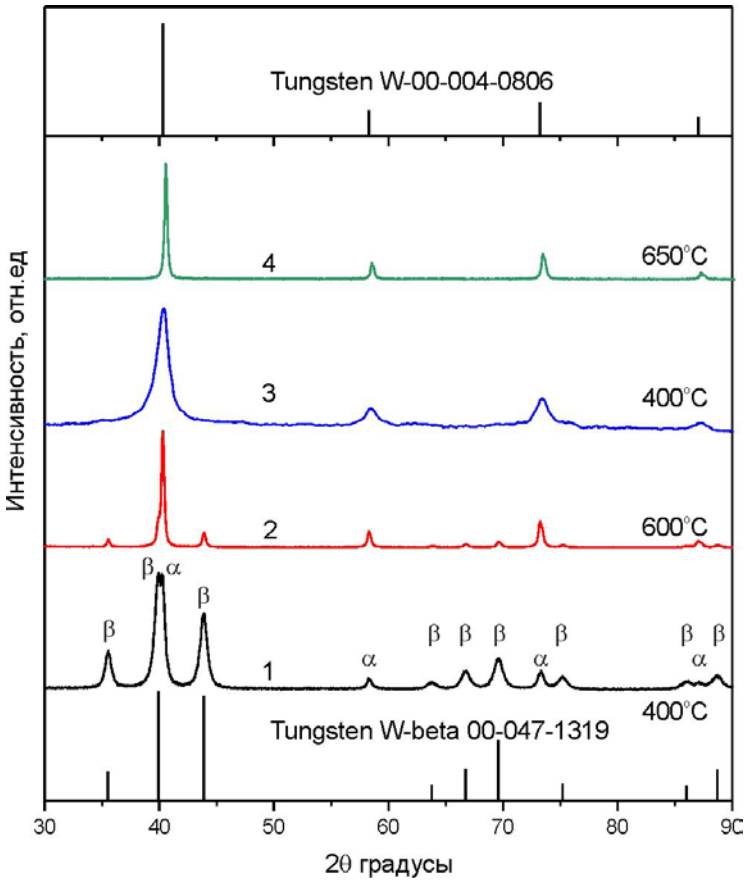


Рисунок 47 - Дифрактограммы образцов Re-WO_3-A (1 и 2) and Re-WO_3-B (3 и 4) полученных при температурах синтеза от 400 до 650ºC, температура водородного восстановления для всех образцов 600ºC

С ростом температуры синтеза доля фазы h-WO_3 падает, соответственно падает и содержание beta-W в образце Re-WO_3-A. Можно сделать вывод, что восстановление гексогональной фазы оксида h-WO_3 при сравнительно низких (600°C) температурах приводит к формированию метастабильной фазы металлического вольфрама beta-W. Образцы WO_3-B, состоящие из фазы моноклинного WO_3, восстанавливаются с образованием стабильной фазы вольфрама (JCPDS card No 00-004-0806). Зависимость размеров кристаллитов, оцененных по ширине дифракционных линий, для наночастиц вольфрама от температуры синтеза при фиксированной температуре восстановления 600°C показана на рисунке 48.

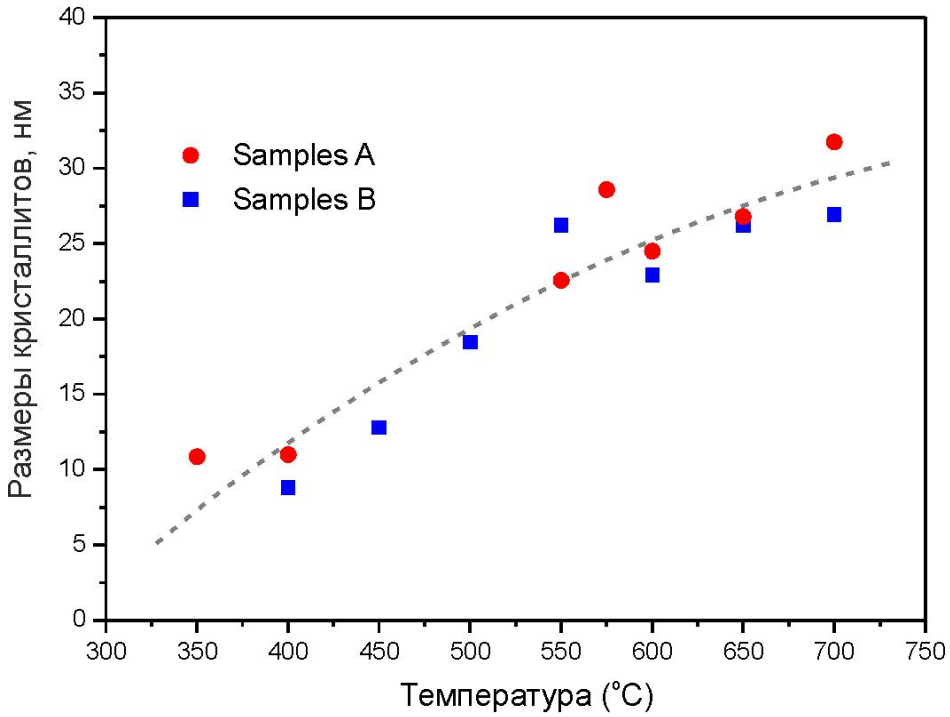


Рисунок 48 - Средний размер частиц Re-WO_3 (A и B) в зависимости от температуры синтеза при температуре восстановления 600°C

Исследованы рамановские спектры полученных образцов оксида вольфрама (рисунок 49). Основные рамановские линии при 807, 715, 328 и 272 $см^{-1}$ в образце WO_3-A, полученном при 700°C, хорошо совпадали с известными из литературы рамановскими полосами (например, [175]) моноклинного оксида вольфрама, что согласуется с данными XRD.

Уширение полос в рамановских спектрах при понижении температуры синтеза также свидетельствует об уменьшении размеров кристаллитов и согласуется с XRD результатами. При этом постепенный сдвиг частот основных полос в образцах WO_3, полученных при низких (350-550°C) температурах синтеза, и появление полосы при 940-960 $см^{-1}$ может быть связано с наличием гидрированного слоя WO_3-H_2O на поверхности и формированием фазы гексагонального h-WO_3 [148, 175].

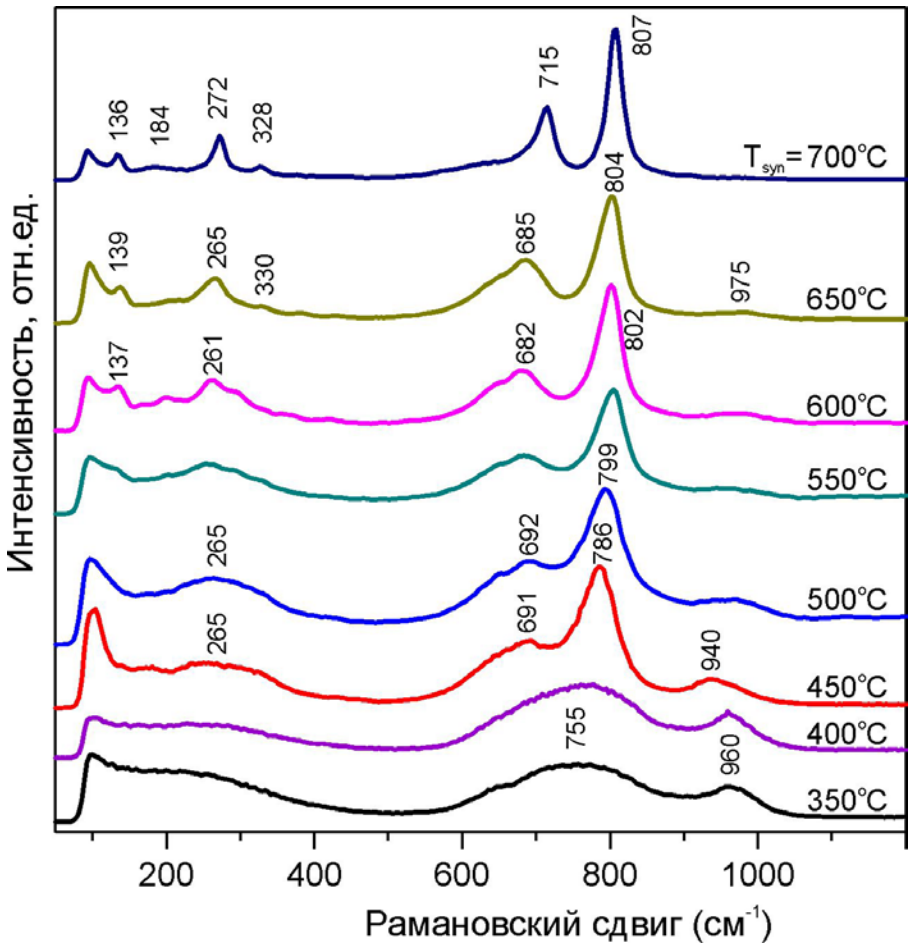


Рисунок 49 – Рамановские спектры образцов WO_3-A, синтезированных при температурах от 350 до 700°C

4.2 Электрохимические свойства электродов для конденсаторов на основе оксида вольфрама

Полученные образцы оксида WO_3 и восстановленного оксида Re-WO_3 в качестве электродных материалов исследованы циклической вольтамперометрией (CV), электрохимической импедансной спектроскопией (EIS) и гальваностатическими измерениями заряда-разряда (GCD). Данные циклической вольтамперометрии CV были собраны только после того, как CV характеристики достигали устойчивого состояния (приблизительно через 5-10 минут после начала первого измерения). Типичные кривые CV при скорости сканирования 0.54 В/ сек представлены на рисунке 50 а.

Кривые CV демонстрируют асимметричные петли для всех скоростей сканирования, поэтому можно заключить, что вклад в емкость электрода дают как реакции EDLC (electro-chemical double layer capacitors) в двойном заряженном слое, так и фарадические реакции. Асимметрия CV кривых увеличивается с ростом скорости сканирования. Это указывает на протекание окислительно-восстановительных реакций с участием протонов, как было предложено ранее [176].

Удельная емкость рассчитывается по кривым циклической вольтамперометрии, используя следующую формулу:

$$C_s = \frac{1}{2mv(V_{max}-V_{min})} \oint I(V)dV \quad (37)$$

где C_s - удельная емкость, m - масса осажденного материала, ν - скорость сканирования, V_{max}-V_{min} - потенциальное окно, I (V) - ток, интеграция выполняется за один цикл CV. График зависимости C_s от скорости сканирования показан на рисунке 50 (б).

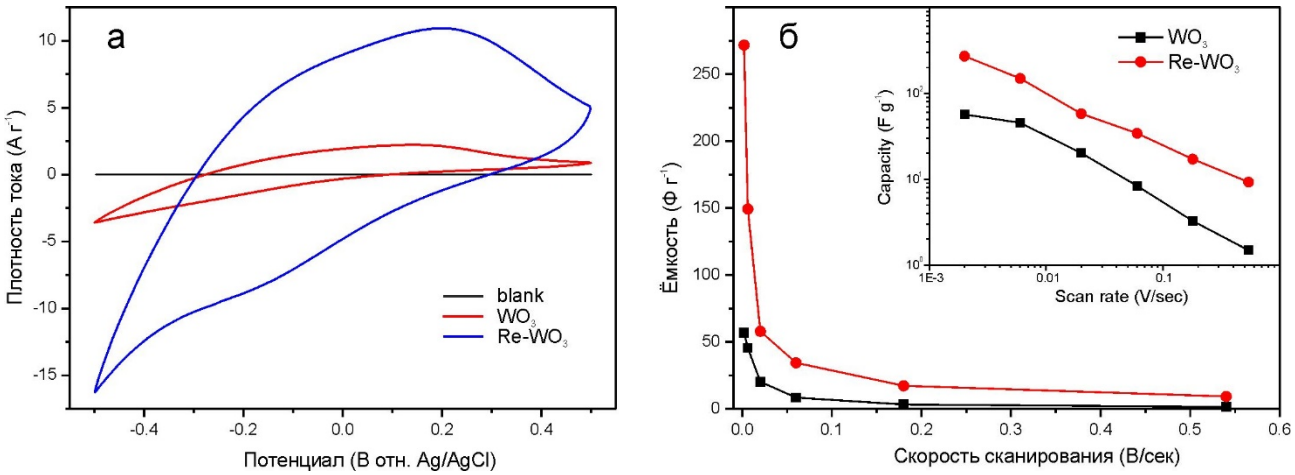


Рисунок 50 - (а) Циклические вольтамперограммы (CV) образцов: стальная подложка, WO_3-A и Re-WO_3-A при скорости сканирования 0.54 В $с^{-1}$ в 0.5 М водном растворе H_2SO_4, (б) Зависимость удельной емкости от скорости сканирования потенциала для электродов WO_3 и Re-WO_3

Емкость C_s значительно увеличивается с уменьшением скорости сканирования, поскольку при низкой скорости сканирования ионы H^+ диффундируют глубоко внутрь электрода. Максимальная C_s, рассчитанная по CV-кривым, составляет 272 Ф $г^{-1}$ для Re-WO_3 и 56.8 Ф $г^{-1}$ для WO_3-A при скорости сканирования 2 мВ $с^{-1}$. Таким образом, удельная емкость электрода из образца восстановленного оксида WO_3, который по XRD данным состоит из металлического вольфрама, почти в 5 раз выше емкости электрода из WO_3.

Более высокая емкость образцов Re-WO_3 по сравнению с WO_3 подтверждается гальваностатическими измерениями заряда-разряда (GCD) в диапазоне токов 0.43-14 А $г^{-1}$, как показано на рисунке 51. Удельная емкость всех электродов рассчитывается по следующей формуле:

$$C = I\Delta t / m\Delta V \quad (38)$$

где C - удельная емкость (Ф $г^{-1}$), I (А) - ток разряда, m (г) - масса активного материала, Δt - полное время разряда, а ΔV - падение потенциала во время разряда. Емкость образцов Re-WO_3 при токе 0.43 А $г^{-1}$ может достигать 148 Ф$г^{-1}$ по сравнению с 21 Ф $г^{-1}$для образца WO_3.

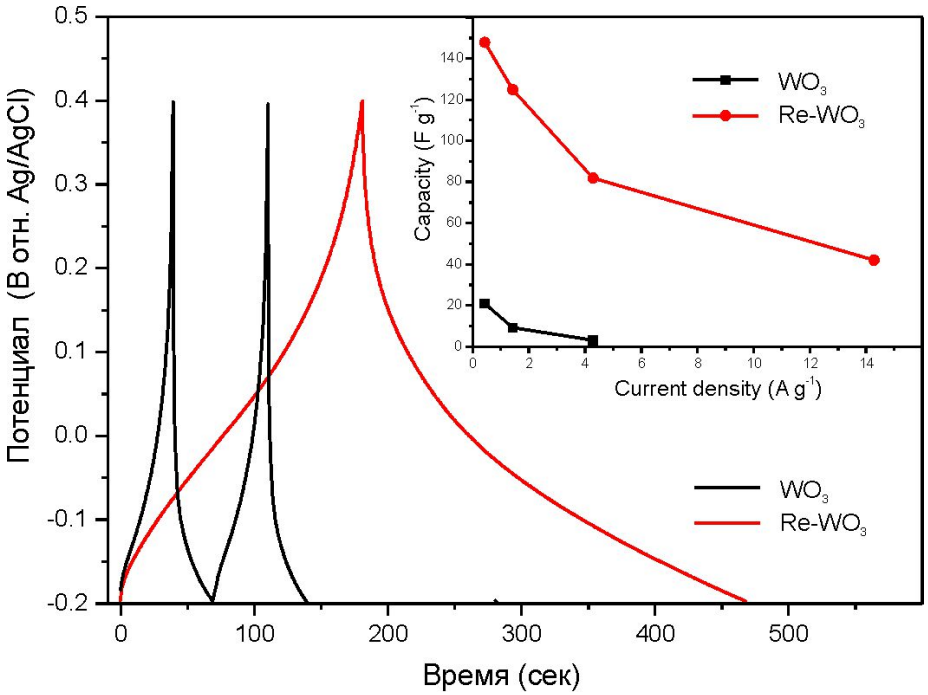


Рисунок 51 - GCD кривые электродов WO_3 и Re-WO_3 с плотностью тока 0.43 A g^{-1}, на вставке показан график зависимости C_s от плотности тока

Были также проведены измерения методом электрохимической импедансной спектроскопии, чтобы обеспечить дальнейшее сравнение электродов WO_3 и Re-WO_3. Как показано на рисунке 52, графики Найквиста для образцов WO_3 и Re-WO_3 состоят из полуокружности в области высоких частот и почти прямой линией в области низких частот. Полуокружность связана с фарадеевским сопротивлением переноса, а прямая линия соответствует процессу диффузии ионов. Электрод Re-WO_3 имеет меньший полукруг, чем образец WO_3, поэтому он имеет более низкое сопротивление переносу заряда.

В высокочастотной области отсечка на оси реальной части (Z') представляет собой эквивалентное последовательное сопротивление (R_s), которое является комбинацией ионного сопротивления электролита, внутреннего сопротивления электроактивного материала и контактного сопротивления на границе раздела между электродом и электролитом. Значение R_s для электрода WO_3 (2.3 Ом) меньше, чем значение для Re-WO_3 (4.5 Ом), по-видимому, из-за очень хорошей смачиваемости WO_3-электрода.

В области низких частот наклон прямой линии, соответствующей электроду Re-WO_3, выше, чем у электрода WO_3, что указывает на то, что сопротивление диффузии ионов в этом электроде ниже, чем в WO_3. Кроме того, прямые линии зависимости Найквиста могут быть аппроксимированы импедансом элемента постоянной фазы (CPE - constant phase element), который выражается следующим уравнением:

$$\frac{1}{Z_{CPE}} = Y_0(j\omega)^n \qquad (39)$$

где ω - угловая частота. Значения «n» для образцов Re-WO_3 и WO_3 составляют соответственно 0.74 и 0.57 (для n=1 элемент CPE представляет собой конденсатор).

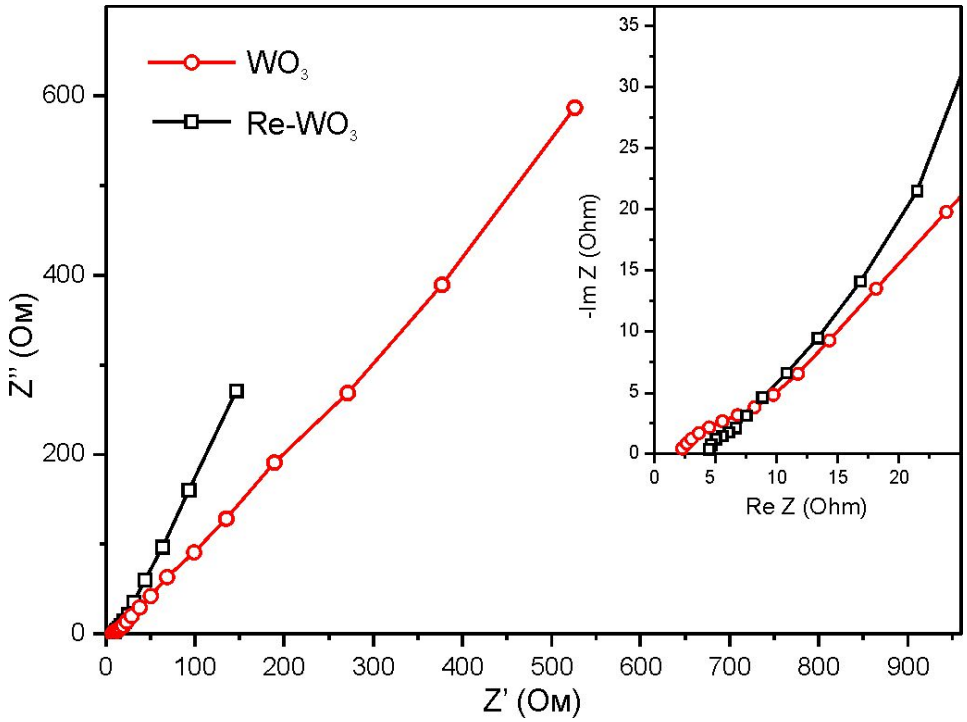


Рисунок 52 - Диаграмма Найквиста образцов WO_3 и Re-WO_3 в диапазоне частот от 0.004 Гц до 10^5 Гц; на вставке графики Найквиста в области высоких частот

Значения Y_0 для образцов Re-WO_3 также значительно выше, чем значения для WO_3. Это указывает на то, что процесс хранения заряда в образце Re-WO_3 более емкостной по своей природе, чем в WO_3.

Следовательно, CV, EIS и GCD измерения показывают, что образцы Re-WO_3 обладают значительно более высокими электрохимическими характеристиками, чем WO_3 образцы, полученные обеими использованными в работе методами. Поскольку заметных изменений морфологии обоих образцов WO_3-A и WO_3-B в процессе отжига в атмосфере водорода не наблюдается, высокую удельную емкость образцов Re-WO_3 по сравнению с WO_3 можно отнести за счет наличия тонкой субмикронной пленки оксида на поверхности металлических частиц [177].

На рисунке 53 показаны циклические характеристики электрода Re-WO_3 при плотности тока 6 А $г^{-1}$. Емкость электрода Re-WO_3 увеличилась на ~ 5% после 1200 циклов гальваностатического заряда - разряда (GCD). На вставке к рисунку 53 показаны соответствующие кривые GCD в течение 10-го цикла (1) и 1200-го цикла (2). Тест производительности показывает, что кривые GCD остаются почти неизменными в течение 1200 циклов.

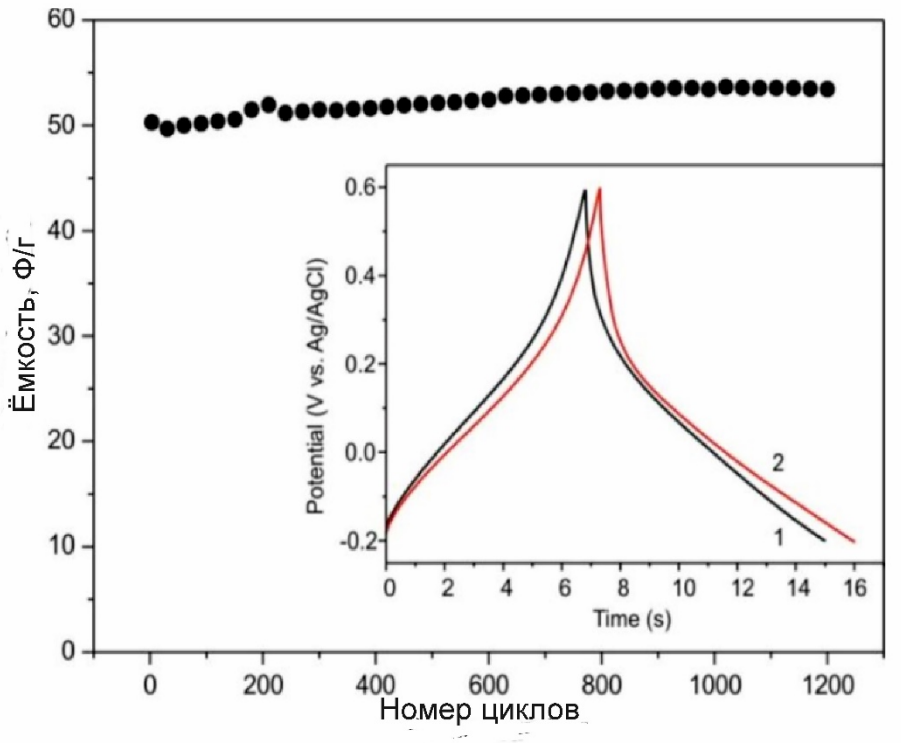


Рисунок 53 – стабильность электродов Re-WO_3 при плотности тока 6 А $г^{-1}$ за 1200 циклов, вставка на рисунке GCD в течение 10-го цикла (1) и 1200-го цикла (2)

Известно, что при уменьшении толщины пленки WO_3 [116] емкость может существенно вырасти. Рост удельной емкости достигается благодаря гораздо большей доли атомов в тонких пленках, которые находятся в активных состояниях и способствуют достижению высокой удельной емкости [116].

Кроме того, структуры «металлическое ядро-оксидная оболочка» могут обладать значительно более низким последовательным сопротивлением, особенно в случае высокоомного оксида, поскольку при достаточном уменьшении толщины оксидной пленки протекание тока через структуру будет иметь туннельный характер. Соответственно, можно достичь низкого сопротивления контакта с подложкой [177].

Выводы по главе

Получен электродный материал из металлических наночастиц W с тонкой пленкой естественного оксида. Такие структуры «металлическое ядро-оксидная оболочка» могут обладать значительно более низким последовательным сопротивлением, особенно в случае высокоомного оксида, поскольку при достаточном уменьшении толщины оксидной пленки протекание тока через структуру будет иметь туннельный характер. Соответственно, можно достичь низкого сопротивления контакта с подложкой. Кроме того, такой электродный материал будет обладать высокой удельной емкостью из-за малых размеров частиц и может иметь преимущество перед структурами, состоящими из оксидной фазы.

Предложенный метод пиролиза аэрозольных частиц позволил получать порошок WO_3 с высоким выходом. Благодаря очень короткому времени синтеза при сравнительно низких (400-500^oC) температурах синтеза получена фаза нанокристаллического h-WO_3, который имеет значительно более высокие электрохимические характеристики, чем моноклинная модификация WO_3. Наночастицы металлического вольфрама получены последующим термическим восстановлением оксида вольфрама в водороде.

Обнаружено, что восстановление в атмосфере водорода моноклинной модификации оксида вольфрама приводит к формированию стабильной фазы вольфрама, в то время как восстановление гексогональной фазы оксида h-WO_3 при сравнительно низких (600^oC) температурах приводит к формированию метастабильного вольфрама beta-W.

Проведены сравнительные исследования электрохимических характеристики электродов из образцов синтезированного оксида вольфрама и восстановленного оксида вольфрама. Показано, что во всех случаях электроды из восстановленного оксида вольфрама имеют значительно более высокие емкостные характеристики, чем из исходного оксида.

Высокая эффективность Re-WO_3 электродов, обнаруженная в настоящем исследовании, является новым способом получения ультратонких оксидных слоев для конденсаторных электродов и способствует увеличению удельной емкости и производительности суперконденсаторов по сравнению с оксидными наночастицами.

5 ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ И ПЛАЗМЕННЫХ ОБРАБОТОК НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА

В настоящей главе представлены работы по изучению оптических и электрических свойств наноструктурированных поликристаллических пленок оксида цинка. В данной работе мы исследовали влияние отжига в условиях обогащения кислородом, а также плазменной обработки в атмосфере водорода на свойства поликристаллических пленок оксида цинка. Обнаружены обратимые изменения интенсивности межзонной ФЛ, которые коррелируют с изменениями электронной проводимости в образцах ZnO после кратковременной (3 минуты) обработки в водородной высокочастотной плазме.

Также наблюдается корреляция между замороженной фотопроводимостью и межзонной ФЛ пленок ZnO при активации их ультрафиолетовым освещением.

Образцы, используемые в этом исследовании, имеют очень однородные электрические характеристики. В частности, наши пленки ZnO характеризуются средней концентрацией свободных электронов 5×10^{19} $см^{-3}$, подвижностью носителей 22-24 $см^2/В*с$ и удельным сопротивлением 0.005 Ом*см (отклонение от среднего значения удельного сопротивления не более 10%).

Пленки выращены на стеклянных подложках при температуре ~200°C методом осаждения металлорганических соединений из газовой фазы (MOCVD) и легированы бором (~1 ат. %) в процессе синтеза.

Отжиг образцов проводился на воздухе и в различных атмосферах при температуре до 550°C. Обработку в водородной плазме (H-обработка) проводили при комнатной температуре в кварцевом трубчатом реакторе диаметром 30 мм. Плазма генерировалась с помощью емкостного возбуждения на частоте 27.12 МГц, мощности около 15 Вт и при давлении водорода в реакторе ~50 Па. Специального нагрева образцов во время обработки не применялось [148].

Типичная морфология использованных поликристаллических пленок ZnO характеризуется наличием пирамидальных структур со средними размерами 50-500 нм. Известно, что этот тип текстуры поверхности повышает эффективность сбора света при использовании для изготовления солнечных элементов. Термический отжиг, а также кратковременная плазменная обработка в атмосфере водорода не изменяют морфологию образцов ZnO (рис. 54 б и в), но длительная плазменная обработка вызывает деградацию поверхности (рис. 54 г).

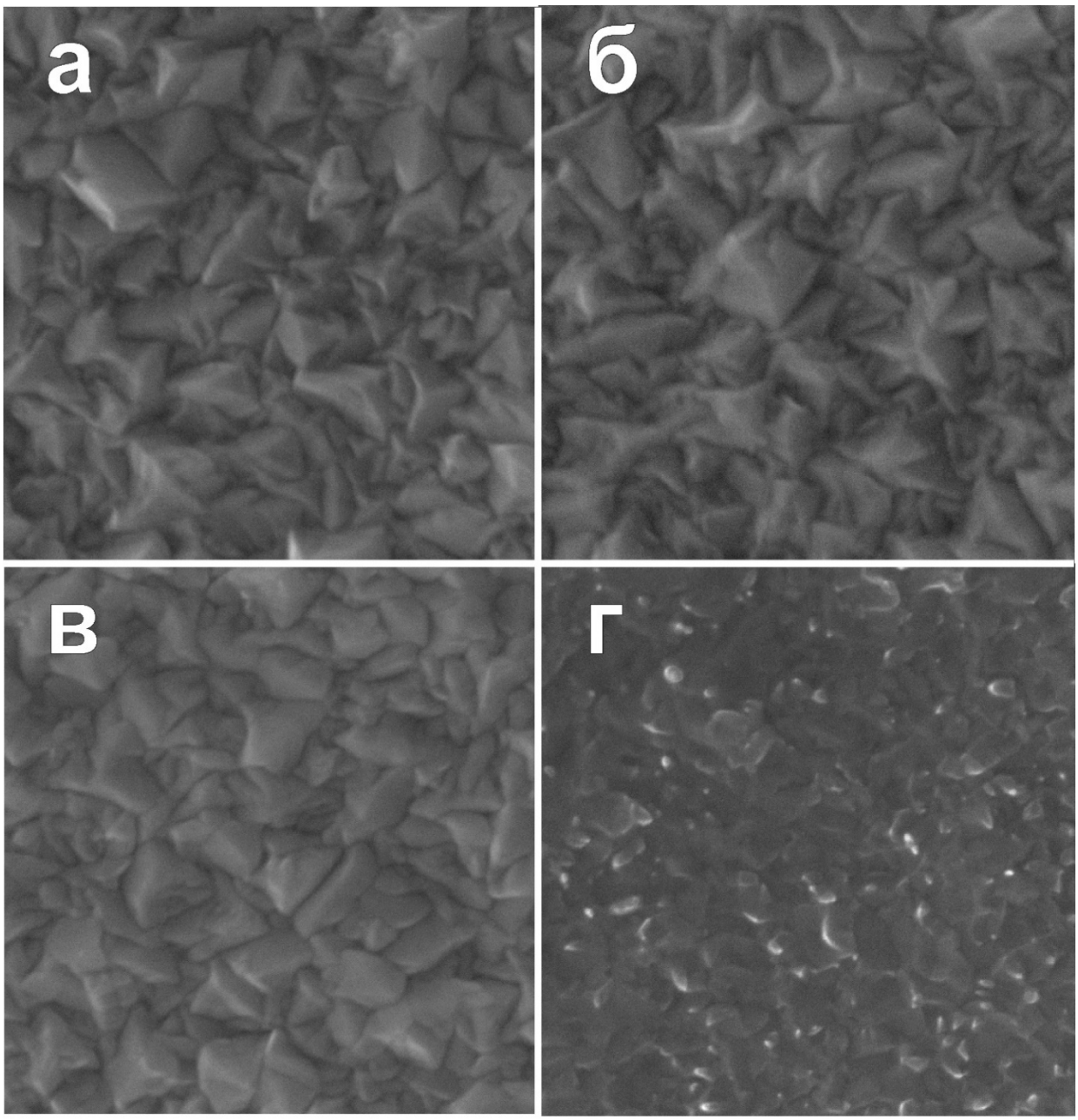


Рисунок 54 – СЭМ изображение исходных пленок ZnO (а), после обработки в водородной атмосфере 4 мин (б), после термической обработки при 450 ^{0}C в течение 30 мин с последующей обработкой в водородной плазме в течение 4 мин (с), водородная обработка в течение 20 мин (д). Размер области снимков 2 микрона.

Рентгенограмма необработанного образца ZnO (рис. 55, кривая а) показывает основной пик при 56.6° и небольшой дифракционный пик около 31.8°, что указывает на гексагональную структуру вюрцита и (110) преимущественную ориентацию. Какого-либо заметного изменения в рентгенограмме в обработанных Н-плазмой и отожженных образцах (рис. 55, кривые б и в), а также в образце, обработанном в Н-плазме в течение 20 мин (рис. 55, кривая г) не наблюдается, хотя в последнем случае поверхность образцов деградировала, как показано на рисунке 54. д.

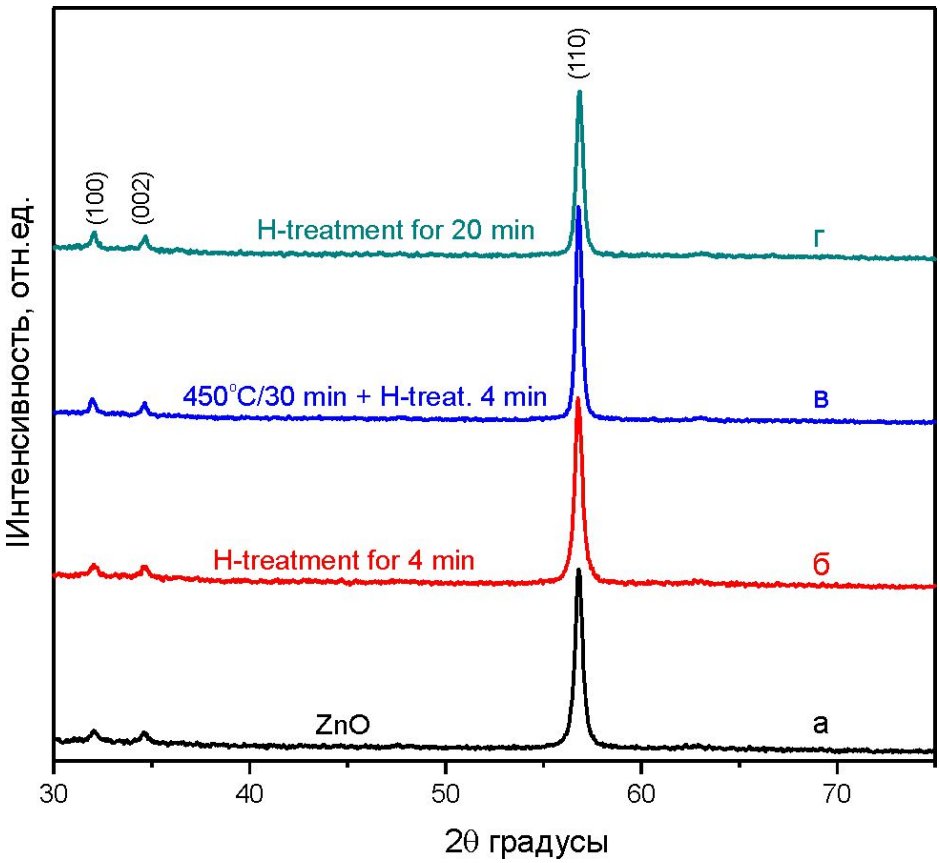


Рисунок 55 – Рентгенограммы образцов: (а) исходный ZnO; (б) после обработки в водородной плазме в течение 4 мин; (в) отжиг при 450 °С в течение 30 минут на воздухе с последующей Н-обработкой в течение 4 минут; (г) Н-обработка в течение 20 мин [148]

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись при комнатной температуре с помощью флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse (Agilent) при возбуждении импульсной (80 Гц) ксеноновой лампой на длине волны 300 нм. Для модификации спектров ФЛ применялась засветки образцов ультрафиолетовым (УФ) светом с одиночной линией излучения 368 нм от «черной» УФ лампы детектора купюр мощностью 4 Вт, лампа располагалась на расстоянии ~1 см от поверхности образца. Спектр ФЛ необработанных пленок (рис. 56, кривая 1), измеренный при комнатной температуре при возбуждении 300 нм, состоит из полосы NBE с максимумом при 380 нм и полушириной ~ 0.18 эВ, и широкой полосы эмиссии, связанной с глубокими уровнями (DLE) в области 500-750 нм[148].

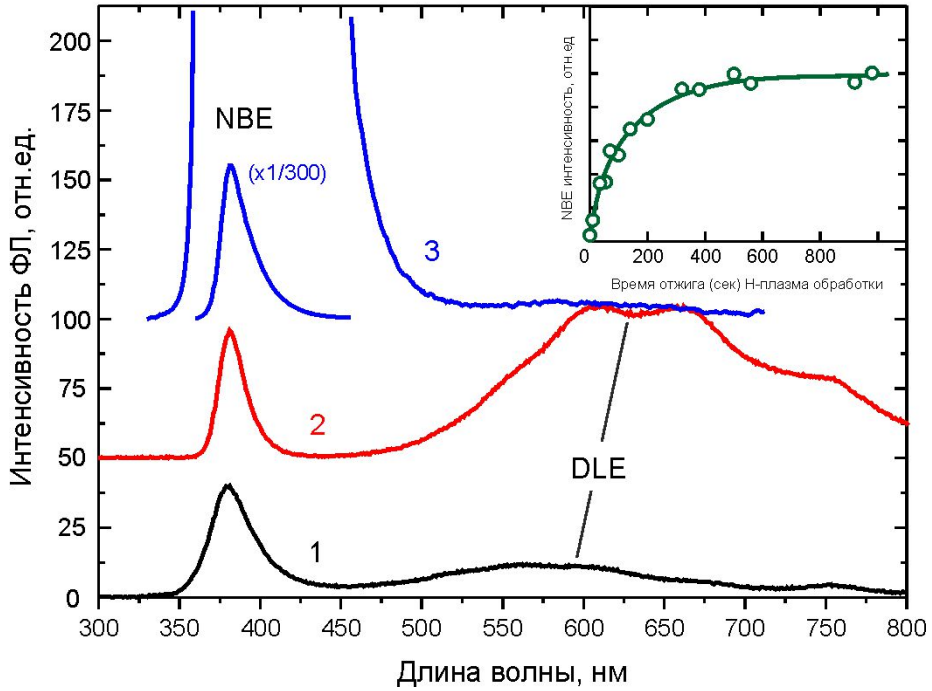


Рисунок 56 - Спектры ФЛ при комнатной температуре при возбуждении при 300 нм образцов ZnO: 1 – исходный необработанный образец, 2 - после отжига при 450 °C в течение 90 минут на воздухе, 3 - после обработки водородной плазмой в течение 4 минут при комнатной температуре. На вставке показана интенсивность полосы NBE в зависимости от времени обработки H-плазмой

Интенсивность полос излучения NBE и DLE несколько увеличивается после отжига на воздухе при 450 °C в течение 90 минут (рис. 56, кривая 2). Однако полоса излучения DLE исчезает, а интенсивность излучения NBE резко увеличивается после обработки водородной плазмой (рис. 56, кривая 3).

Соотношение между интенсивностями пиков NBE и DLE достигает наибольшего значения после отжига при ~ 375 °C, поскольку интенсивность DLE увеличивается, а интенсивность NBE уменьшается после отжига в диапазоне 325-450 °C. Также видно, что удельное электрическое сопротивление и интенсивность NBE увеличиваются одновременно при температурах отжига в диапазоне от 200 °C до 325 °C, затем удельное сопротивление немного увеличивается, когда интенсивность NBE падает.

Плазменная обработка в атмосфере водорода при комнатной температуре оказывает существенное влияние на спектры ФЛ и электрические свойства наших образцов. Интенсивность NBE увеличивается более чем в 300 раз после отжига на воздухе при 450 °C и последующей обработки (4 минуты) в атмосфере водорода, тогда как полоса DLE полностью исчезает.

Мы наблюдали небольшое красное смещение полосы излучения NBE после отжига образцов при 400 °C с последующей обработкой водородной плазмой, по сравнению с обработкой плазмой без термического отжига. Красное смещение составляет около 15 мэВ, что указывает на наличие

различных центров излучательной рекомбинации в выращенных образцах по сравнению с отожженными и обработанными водородом образцами. Зависимость интенсивности NBE от длительности H-обработки показывает насыщение (вставка на рис. 56) примерно через 10 мин. В то же время плазменная водородная обработка приводит к значительному изменению электрических свойств образцов, предварительно отожженных на воздухе. Действительно, удельное сопротивление уменьшается с ~ 1000 Ом*см до ~ 0.07 Ом*см, и подвижность носителей восстанавливается в диапазоне от менее 0.3 $см^2 В^{-1} с^{-1}$ до значения в диапазоне 22-24 $см^2 В^{-1} с^{-1}$.

На рисунке 57 показаны интенсивности ФЛ и удельное электрическое сопротивление в зависимости от температуры отжига. Очевидно, что интенсивность NBE достигает максимума при температуре отжига около 325 °C, а затем уменьшается почти до исходного значения после отжига при 380 °C. Это согласуется с результатами, представленными в работах [133, 134] для образцов ZnO, синтезированных при низких (<200 °C) температурах.

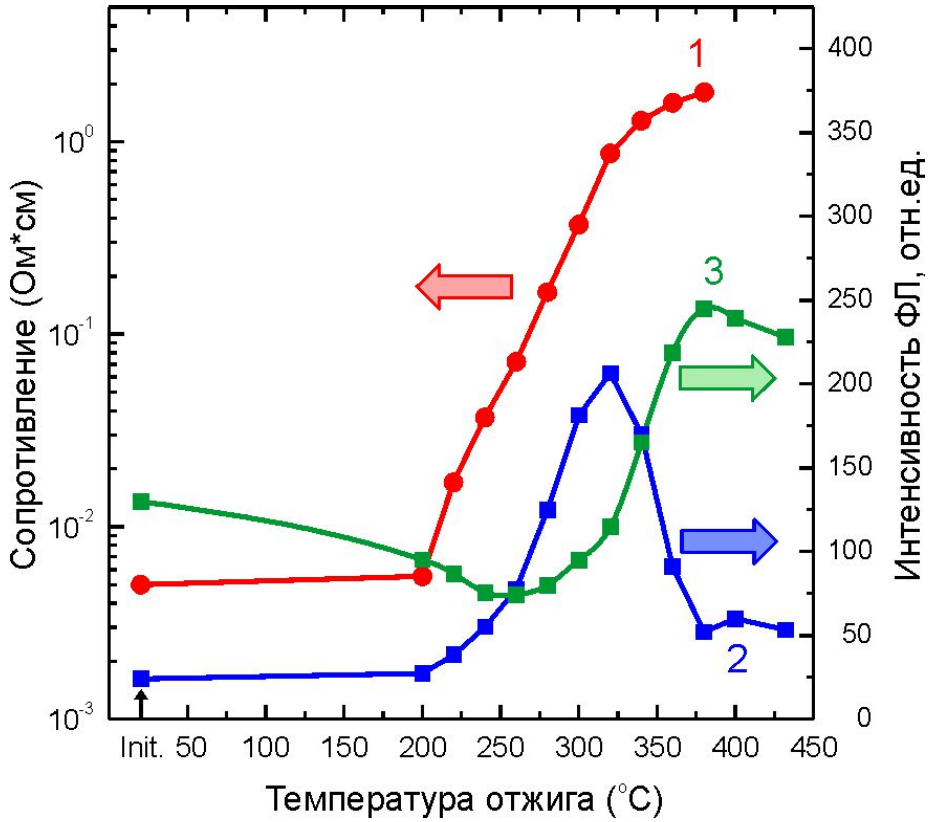


Рисунок 57 - Удельное электрическое сопротивление (1) и интенсивность ФЛ полос NBE (2) и DLE (3) в зависимости от температуры отжига для пленки ZnO, отожженной на воздухе в течение 20 минут.

Следует отметить, что отжиг в восстановительной атмосфере способствует преимущественному образованию междоузлий цинка и кислородных вакансий, которые являются дефектами донорного типа [3]. Напротив, отжиг в окислительных условиях может способствовать преимущественному образованию междоузельных атомов кислорода и вакансий цинка, которые

ведут себя как дефекты акцепторного типа. Из-за образования акцепторных уровней мелкие доноры бора будут компенсированы, и, как результат рассеяния на заряженных центрах, удельное сопротивление будет резко возрастать, как показано на рис. 58.

Можно ожидать, что из-за диффузии кислорода количество вакансий цинка и кислородных междоузлий увеличивается с увеличением температуры отжига на воздухе, и что концентрация дефектов пропорциональна времени отжига на ранней стадии отжига. Интенсивность NBE для образцов, отожженных на воздухе и затем обработанных в водородной плазме, показывает те же зависимости от температуры и от продолжительности отжига (рис. 58). Более того, интенсивность полосы NBE значительно выше после предварительного отжига на воздухе, чем после отжига в азотной среде. Это показывает, что отжиг приводит к образованию дефектных состояний, вероятно, связанных с вакансиями кислорода, водорода и цинка, что приводит к значительному увеличению интенсивности NBE [178].

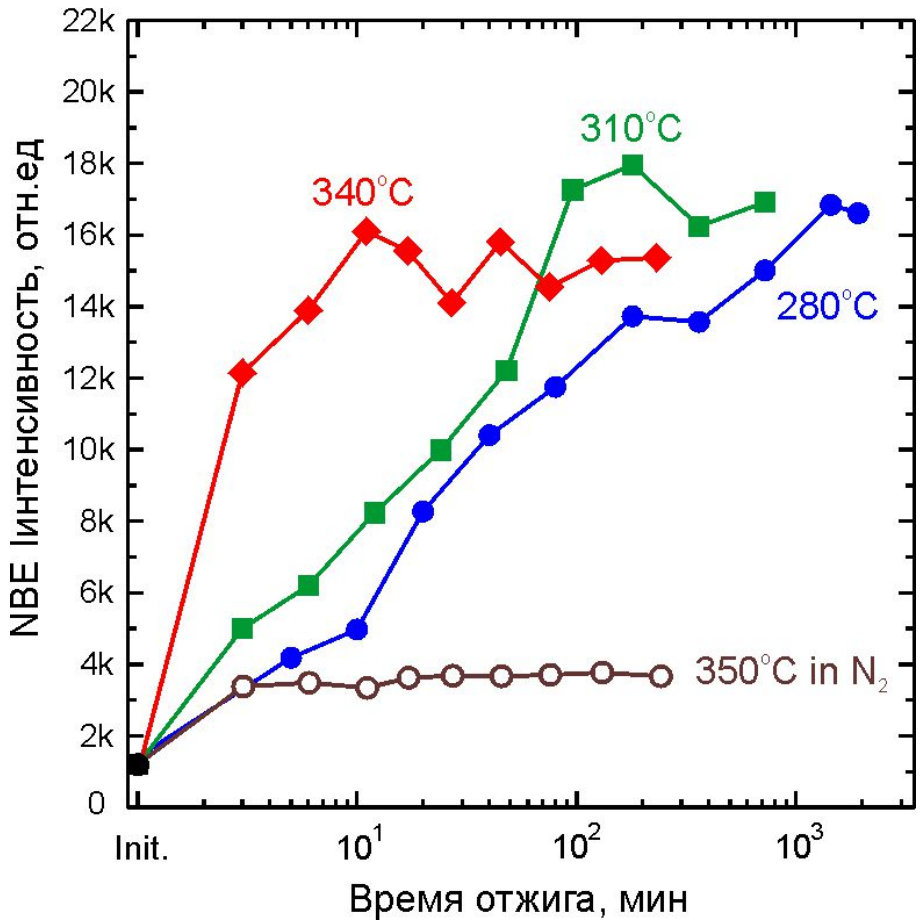


Рисунок 58 - Интенсивность полосы NBE в образцах ZnO после 4-минутной обработки в водородной плазме в зависимости от продолжительности предварительного отжига на воздухе при 280, 310 и 340 °C и в атмосфере азота при 350 °C

Установлено, что интенсивность полосы NBE увеличивается при экспозиции ультрафиолетовым светом и уменьшается при хранении образцов в

темноте. В частности, ультрафиолетовое облучение осуществлялось с помощью светового излучения импульсной ксеноновой лампы спектрофотометра Cary Eclipse при 300 нм или более интенсивного излучения флуоресцентной лампы черного света, имеющей полосу свечения при ~ 365-370 нм. На рис. 59 показана электропроводность пленки ZnO и ее интенсивность ФЛ в полосе NBE, измеренные одновременно.

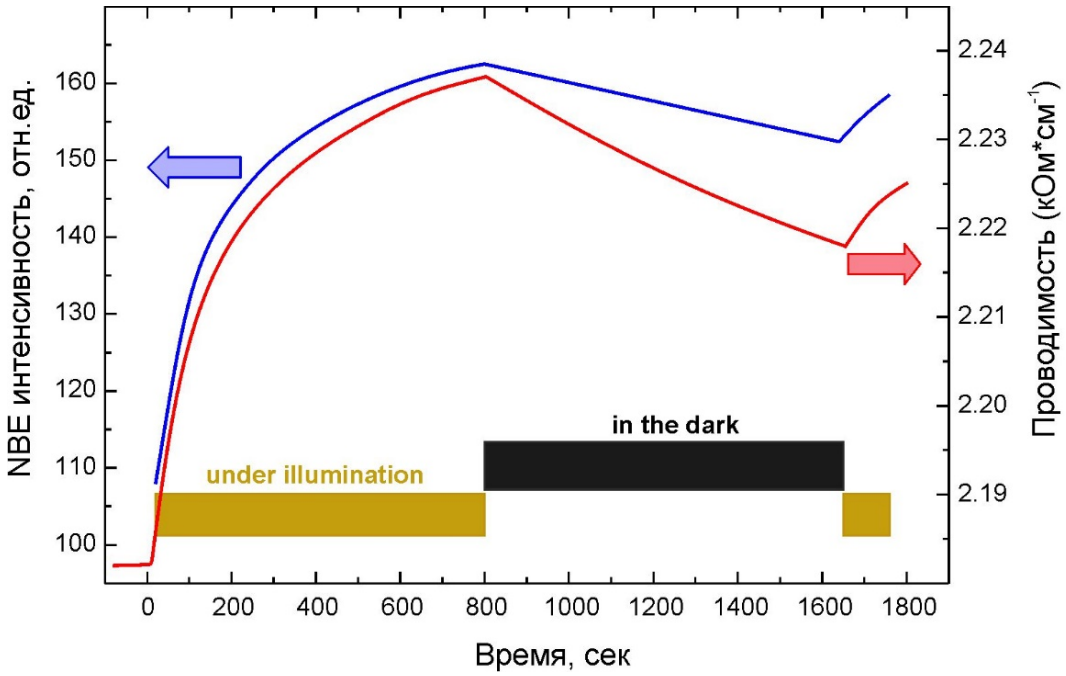


Рисунок 59 - Интенсивность ФЛ полосы NBE и проводимость образцов ZnO в темноте и при воздействии УФ-света (300 нм). Перед измерением образцы отжигались на воздухе при 450 °C и затем были обработаны в H-плазме в течение 4 минут

Измерения проводимости демонстрируют хорошо известный эффект замороженной фотопроводимости, обычно наблюдаемый в ZnO при ультрафиолетовом освещении [179]. Зависимость интенсивности NBE от времени при воздействии ультрафиолетового света соответствует той же зависимости от времени засветки, что и у замороженной проводимости (см. Рис. 59). Этот эффект наблюдается во всех образцах, обработанных в водородной плазме, но эффект намного сильнее для образцов, предварительно отожженных на воздухе перед обработкой водородной плазмой [180].

Уменьшение интенсивности полосы NBE в темноте не экспоненциально; в частности, интенсивность NBE снижается до исходного уровня, если обработанные водородом образцы хранятся в атмосферных условиях в течение 2-3 недель. Кроме того, интенсивность полосы NBE полностью восстанавливается при освещении ультрафиолетом с длиной волны ~ 360 нм или меньше. Таким образом, интенсивность NBE увеличивается в 1.5-2 раза при ультрафиолетовом освещении и уменьшается до исходного значения в темноте; этот цикл может повторяться много раз. Насколько нам известно, это

первое сообщение о влиянии ультрафиолетового освещения на интенсивность NBE ZnO, результаты были опубликованы в нашей статье [178].

Наилучшая гауссовская подгонка спектра ФЛ (рис. 60) получается при допущении вклада четырех пиков, расположенных при 3.26 ± 0.01 эВ (I), 3.20 ± 0.01 эВ (II), 3.09 ± 0.02 эВ (III) и 2.94 ± 0.04 эВ (IV). Увеличение интенсивности NBE под воздействием ультрафиолета связано с увеличением интенсивностей пиков I-III. Интенсивность пика IV не изменяется или слегка уменьшается во время воздействия ультрафиолета. Пик IV можно отнести к дефектам с наибольшей энергией связи, расположенным в глубине образцов.

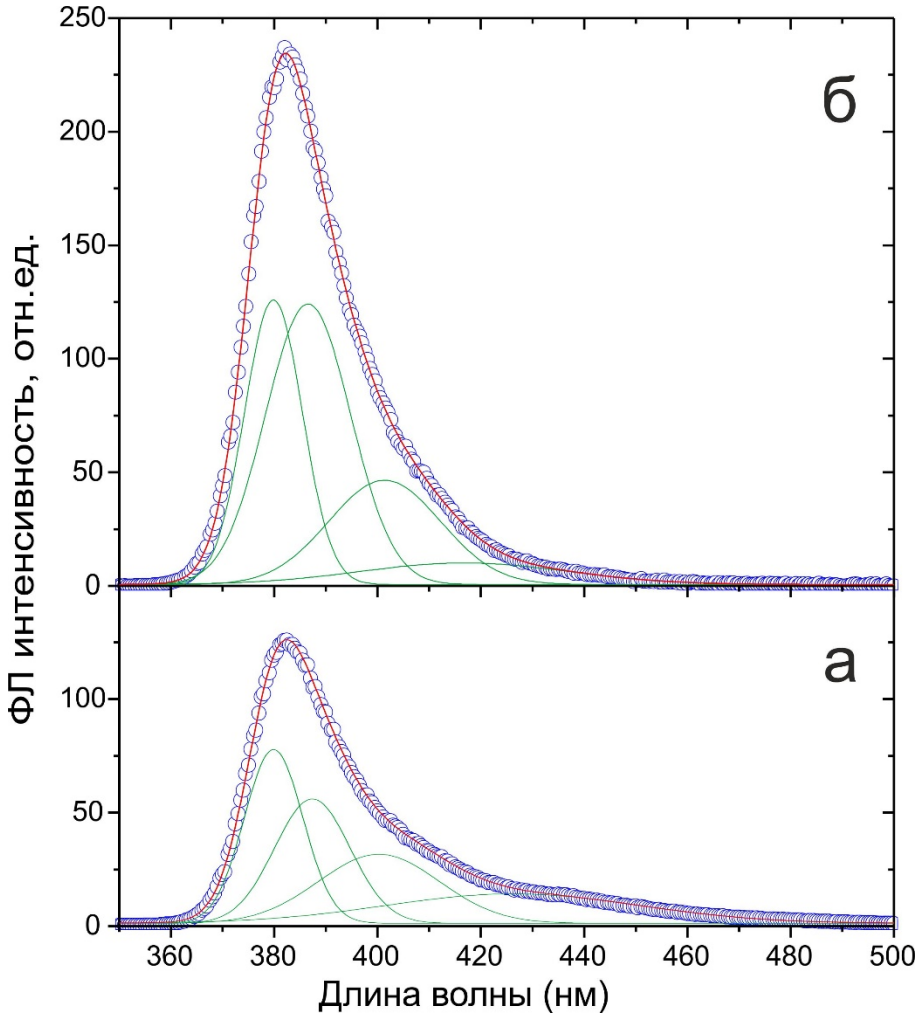


Рисунок 60 - Аппроксимация (красная линия) спектров ФЛ, измеренных при комнатной температуре (кружки), суммой четырех гауссовых пиков (зеленые линии) для образца ZnO до (а) и после воздействия УФ-излучения в течение 10 минут флуоресцентным черным светом (б).

На рис. 61 показана зависимость интенсивности полосы NBE от времени освещения флуоресцентным светом «черной лампы» в диапазоне от 15 секунд до 3 часов. Зависимость интенсивности полосы NBE от времени близка к линейной в логарифмическом масштабе ln(INBE) и ln (t) (рис. 61а) и хорошо аппроксимируется выражением $I(NBE) = cons \times t^{\alpha}$, где показатель степени $\alpha=0.12$. Уменьшение интенсивности NBE после выключения

ультрафиолетового света также хорошо аппроксимируется степенной функцией $I_{NBE}=I_0-cons\times t^{\beta}$, где показатель степени $\beta=0.4$ (Рис. 61б), за исключением начального короткого периода ~ 10 мин, когда наблюдается отклонение от этого поведения (вставка на рис. 61б).

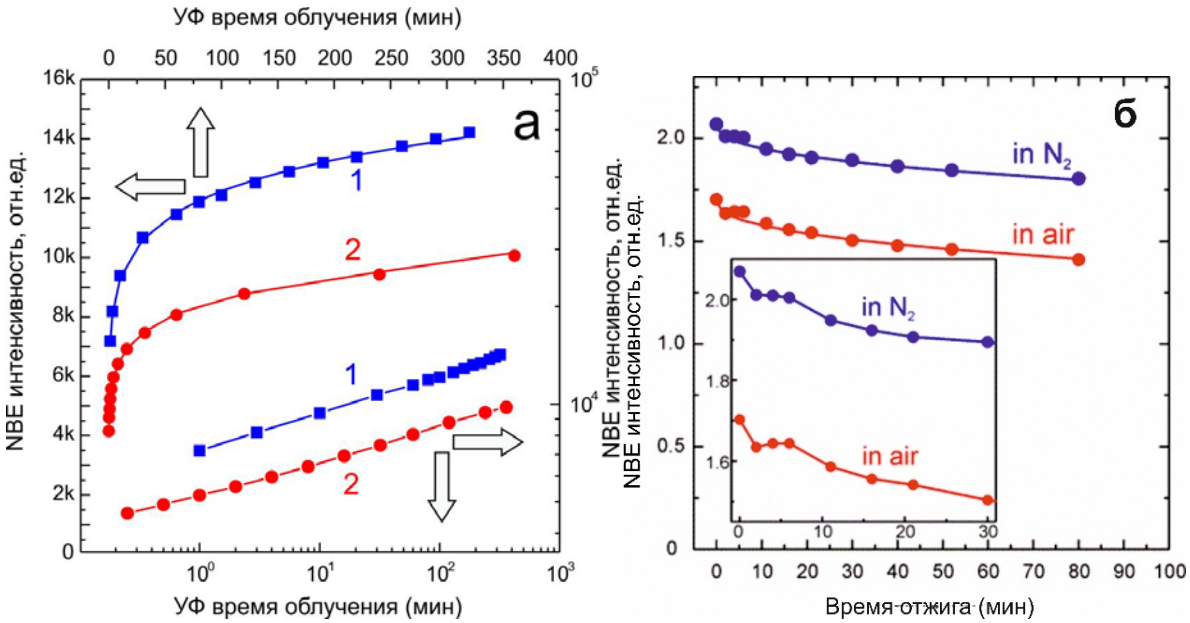


Рисунок 61- (а) Интенсивность полосы NBE в зависимости от времени освещения флуоресцентным светом «черной лампы» для двух образцов ZnO (1 и 2). Сплошные линии соответствуют $I_{NBE}=cons\times t^{\alpha}$ с $\alpha = 0.12$; (,) уменьшение интенсивности NBE в темноте как в атмосфере азота, так и на воздухе. Сплошные линии соответствуют $I_{NBE}=I_0-cons\times t^{\beta}$ с $\beta = 0.4$. На вставке показана кинетика, наблюдаемая в течение первых 30 мин

INBE постепенно уменьшается в течение 2-3 дней при отсутствии УФ-облучения до стационарного значения, которое примерно на 40-60% меньше интенсивности NBE, наблюдаемой сразу после воздействия УФ-излучения. Влияние ультрафиолетового освещения на интенсивность NBE сохраняется до температуры отжига ~ 250 °C; при более высоких температурах интенсивность полосы NBE необратимо уменьшается. Однако наблюдаемый эффект может быть полностью восстановлен повторной обработкой плазмой в атмосфере водорода.

Газовая атмосфера при ультрафиолетовом освещении также существенно влияет на наблюдаемые спектры фотолюминесценции. На рис. 61, б показано уменьшение интенсивности полосы NBE после УФ-облучения, измерения проводились для одного и того же образца в азотной среде (1) и на воздухе (2). На рисунке начальная интенсивность NBE после обработки в водородной плазме была нормирована к 1. УФ-облучение в течение 5 минут приводит к увеличению интенсивности NBE, увеличение интенсивности по сравнению с исходным образцом составляет 1.70 на воздухе и 2.07 в атмосфере азота. Обнаружено, что в темноте интенсивность NBE образцов уменьшается за 30 минут до 1.50 на воздухе и до 1.89 в азотной среде. Таким образом, присутствие

атмосферного воздуха уменьшает влияние ультрафиолетового освещения на интенсивность полосы NBE и ускоряет восстановление интенсивности NBE до исходного уровня в темноте. Поскольку замороженная фотопроводимость демонстрирует аналогичное поведение, мы приходим к выводу, что замороженная фотопроводимость и краевая фотолюминесценция NBE в наших образцах регулируются одинаковым либо аналогичным механизмом.

Полоса NBE ФЛ ZnO обычно связывается с экситонной рекомбинацией. Известно, что при спектрах ФЛ при комнатной температуре как в объемных образцах ZnO высокой чистоты [181], так и в наностержнях ZnO, выращенных при ~450^{o}C [182], преобладают переходы на свободных экситонах, тогда как вклад межзонной ФЛ и эмиссией от переходов на связанных экситонах остается незначительным.

С другой стороны, спектры ФЛ образцов ZnO, синтезированных при низкой температуре, демонстрируют поведение, зависимое от состояния поверхностности образцов. Например, исследование ФЛ наностержней ZnO, полученных методом осаждения из водного раствора, показывает, что интенсивность полосы NBE увеличивается после отжига. Это увеличение интенсивности NBE объясняется термически инициированной десорбцией гидроксильных групп [183, 184], которая, как сообщается, приводит к снижению интенсивности NBE [185].

Значительное увеличение интенсивности полосы NBE также связано с вызванной отжигом активацией излучательной рекомбинации, связанной с водородными донорами [186, 187]. Включение водорода в микрокристаллы ZnO приводит к увеличению интенсивности эмиссии D^0X, связанной с водородом. Поэтому поверхностные электронные состояния играют важную роль в формировании спектра NBE в обработанных водородом пленках ZnO.

Как предполагается в работах [187], формирование мелких доноров, вызванных внедрением в решетку ZnO примесных атомов водорода, может быть связано с появлением комплексов, состоящих из кислородных вакансий и атомов водорода. Также образование метастабильных светоиндуцированных поверхностных доноров наблюдалось in situ [188] при облучении образца в вакууме. Напротив, полоса NBE, приписываемая мелким донорам, в нашем случае возникает при отжиге в условиях, богатых кислородом, с последующей обработкой в водородной плазме. Следовательно, наблюдаемые в нашей работе мелкие донорные комплексы могут быть связаны с дефектами n(O-H)-V_{Zn} [131], с n=1-4 [189], поскольку эти условия, как известно, генерируют высокие концентрации вакансий цинка. Можно предположить, что количество вакансий цинка варьируется в зависимости от условий освещения, поскольку поверхность ZnO теряет кислород под воздействием ультрафиолета и поглощает кислород в темноте[179].

Процесс обмена кислородными атомами также ответственен за замороженную фотопроводимость: захват свободных электронов поверхностными ловушками, который происходит в темноте, приводит к увеличению электрического сопротивления пленок, освобождение электронов

при ультрафиолетовом освещении приводит к уменьшению удельного сопротивления. С другой стороны, изменение интенсивности полосы NBE происходит за счет изменения как концентрации центров безызлучательной рекомбинации, так и концентрации мелких доноров. Сложная форма линии ФЛ полосы NBE может указывать на то, что в образцах ZnO в результате отжига на воздухе с последующей обработкой водородной плазмой образуются несколько типов мелких доноров, связанных с водородом. Синхронное изменение интенсивности полосы NBE и проводимости образцов ZnO (рис. 59) указывает на сходство двух эффектов и дает дополнительную информацию о природе КПП.

Выводы к главе

Таким образом, исследованы фотолюминесцентные свойства поликристаллических пленок ZnO и их корреляция с электрическими свойствами. Установлено, что электрические свойства и сигнал фотолюминесценции образцов ZnO значительно изменяются при отжиге на воздухе вследствие диффузии кислорода на поверхности ZnO. Дефекты, образующиеся при отжиге, эффективно пассивируются обработкой в водородной плазме при комнатной температуре, и, как следствие, интенсивность ФЛ в полосе NBE уменьшается в темноте. И наоборот, сигнал полосы NBE восстанавливается при ультрафиолетовом освещении. Этот эффект полностью обратим. Предполагается, что полоса NBE в поликристаллических пленках ZnO, отожженных на воздухе и обработанных в водородной плазме, возникает вследствие дефектов (O-H)-V_{Zn}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе представлены результаты по методам синтеза и исследованию люминесцентных, фотокаталитических, структурных и электрохимических свойств наноразмерных материалов – оксидов цинка и вольфрама, вольфрамата цинка.

Получены следующие основные результаты:

Гидротермальными методами синтезированы высокоактивные фотокаталитические наноматериалы $ZnWO_4$ и WO_3. Исследована их фотокаталитическая активность в зависимости от технологических условий синтеза, таких как температура синтеза и уровень pH раствора при синтезе. Обнаружена значительная фотокаталитическая активность образцов $ZnWO_4$ при увеличении pH раствора, фотокаталитическая активность обусловлена высокой удельной поверхностью хорошо закристаллизованных наночастиц $ZnWO_4$ в виде наностержней с поперечным сечением ~50 нм и длиной до 300 нм.

Фотокаталитически активные наночастицы WO_3, синтезированные в виде наноблоков и нанопластин с толщиной в несколько нанометров, получены при относительно низкой температуре синтеза ~95 ^{0}C. Обнаружено влияние водородной обработки на фотокаталитическую активность образцов WO_3, которая растет при формировании кислородных вакансий в материале. Для всех синтезированных образцов определена постоянная времени для процесса фотокаталитической деградации.

Разработан метод пиролиза аэрозольных частиц для получения наночастиц WO_3 с высоким выходом процесса синтеза. Определены условия синтеза, при которых формируется либо фаза нанокристаллического оксида вольфрама с моноклинной структурой, либо фаза гексагонального оксида h-WO_3, который имеет значительно более высокие электрохимические характеристики, чем моноклинная модификация WO_3.

Отработан метод восстановления оксида вольфрама термическим отжигом в атмосфере водорода для получения наночастиц металлического вольфрама. В результате получены наночастицы из металлических наночастиц W с тонкой пленкой оксида. Такие структуры «металлическое ядро-оксидная оболочка» использованы для изготовления электродов, которые продемонстрировали значительно более низкое последовательное сопротивление и высокую емкость.

Проведены сравнительные исследования электрохимических характеристики электродов из образцов синтезированного оксида вольфрама и восстановленного оксида вольфрама. Показано, что во всех случаях электроды из восстановленного оксида вольфрама имеют значительно более высокие емкостные характеристики, удельная емкость таких электродов в 5-7 раз превышала удельную емкость электродов из исходного оксида вольфрама. Обнаруженная высокая эффективность электродов из восстановленного оксида Re-WO_3 с ультратонкими оксидными слоями позволяет получать электроды для

суперконденсаторов с высокой удельной емкостью и производительностью по сравнению с исходными наночастицами WO_3.

Обнаружено, что восстановление в атмосфере водорода моноклинной модификации оксида вольфрама приводит к формированию стабильной фазы вольфрама, в то время как восстановление гексогональной фазы оксида h-WO_3 при сравнительно низких (500-600 ^oC) температурах приводит к формированию метастабильного вольфрама beta-W.

Исследованы фотолюминесцентные свойства поликристаллических пленок ZnO и корреляция фотолюминесцентных и электрических свойств в таких образцах. Установлено, что электрические свойства и интенсивность фотолюминесценции образцов ZnO значительно изменяются при отжиге на воздухе вследствие обогащения кислородом приповерхностной области ZnO. Дефекты, образующиеся при отжиге, эффективно пассивируются обработкой в водородной плазме при комнатной температуре.

Обнаружено, что интенсивность межзонной ФЛ в пленках ZnO после обработки в водородной плазме медленно деградирует при выдержке образцов в темноте, однако интенсивность ФЛ восстанавливается при ультрафиолетовом освещении. Этот эффект полностью обратим. Предполагается, что полоса межзонной ФЛ в поликристаллических пленках ZnO, отожженных на воздухе и обработанных в водородной плазме, возникает вследствие появления дефектов (O-H)-V_{Zn}.

Оценивая **полноту решений** поставленных задач, можно сделать вывод, что они решены в полном объеме: исследованы электрические, структурные, оптические и электрохимические свойства полученных наноматериалов и определены технологические условия синтеза для направленного изменения свойств синтезированных образцов.

Полученные результаты в рамках выполнения диссертационной работы **могут быть применены** для решения проблем загрязнения воды от различных органических загрязнений, для создания электродов для хранения электрической энергий, для получения интенсивной фотолюминесценции, зависящей от внешних условий. Также пленки на основе оксида цинка могут служить в качестве газовых датчиков.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. A. Khataee and M. B. Kasiri. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.- 2010.-vol. 328.- no. 1-2.- pp. 8-26.

2. A. Kołodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski. Zinc oxide—from synthesis to application: a review //Materials.- 2014.-vol. 7.- no. 4.- pp. 2833-2881.

3. A. Janotti and C. G. Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor // Reports on progress in physics.- 2009.-vol. 72.- no. 12.-pp. 126501.

4. I. K. Konstantinou and T. A. Albanis. TiO2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review //Applied Catalysis B: Environmental.- 2004.-vol. 49.- no. 1.- pp. 1-14.

5. C. M. Teh and A. R. Mohamed. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review //Journal of Alloys and Compounds.- 2011.- vol. 509.-no. 5.-pp. 1648-1660.

6. R. J. Davis, J. L. Gainer, G. O'Neal and I.-W. Wu. Photocatalytic decolorization of wastewater dyes //Water Environment Research.- 1994.-vol. 66.-no. 1.- pp. 50-53.

7. A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard and J.-M. Herrmann. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water //Applied Catalysis B: Environmental.- 2001.-vol. 31.- no. 2.- pp. 145-157.

8. F. M. M. Paschoal, M. A. Anderson and M. V. B. Zanoni. Simultaneous removal of chromium and leather dye from simulated tannery effluent by photoelectrochemistry //Journal of hazardous material.- 2009.-vol. 16.- no. 1.- pp. 531-537.

9. G. Crini. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review //Bioresource technology.- vol. 97.- 2006.-no. 9.- pp. 1061-1085.

10. S. P. Alves, D. M. Brum, E. C. B. de Andrade and A. D. P. Netto "Determination of synthetic dyes in selected foodstuffs by high performance liquid chromatography with UV-DAD detection //Food Chemistry.- 2008.-vol. 107.- no. 1.- pp. 489-496.

11. G. J. Nohynek, R. Fautz, F. Benech-Kieffer and H. Toutain, Toxicity and human health risk of hair dyes // Food and Chemical Toxicology.- 2004.-vol. 42.- no. 4.- pp. 517-543.

12. F. Han, V. S. R. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam and R. Naidu. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: a review // Applied Catalysis A: General.- 2009.-vol. 359.-no. 1-2.- pp. 25-40.

13. A. P. Rao, A. Umabala and P. Suresh. Non-TiO2 Based Photocatalysts for Remediation of Hazardous Organic Pollutants under Green Technology-Present Status: A Review //Applicable Chem.- 2015.-vol. 4.- pp. 1145-1172.

14. W.-K. Jo and R. J. Tayade. Recent developments in photocatalytic dye degradation upon irradiation with energy-efficient light emitting diodes//Chinese Journal of Catalysis.- 2014.-vol. 35.- no. 11.- pp. 1781-1792.

15. M. Rochkind, S. Pasternak and Y. Paz. Using dyes for evaluating photocatalytic properties: a critical review //Molecules.- 2015.-vol. 20.- no. 1.-pp. 88-110.

16. A. L. Linsebigler, G. Lu and J. T. Yates Jr. Photocatalysis on TiO2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results //Chemical reviews.- 1995.-vol. 95.- no. 3.- pp. 735-758.

17. K. V. Kumar, K. Porkodi and A. Selvaganapathi. Constrain in solving Langmuir–Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst //Dyes and Pigments.- 2007.-vol. 75.-no. 1.-pp. 246-249.

18. J. Bandara, K. Tennakone and P. Jayatilaka. Composite Tin and Zinc oxide nanocrystalline particles for enhanced charge separation in sensitized degradation of dyes //Chemosphere.- 2002.-vol. 49.- no. 4.-pp. 439-445.

19. S. Chakrabarti and B. K. Dutta. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst //Journal of hazardous materials.- 2004.-vol. 112.- no. 3.- pp. 269-278.

20. N. Sobana and M. Swaminathan. Combination effect of ZnO and activated carbon for solar assisted photocatalytic degradation of Direct Blue 53// Solar Energy Materials and Solar Cells.- 2007.-vol. 91.-no. 8.-pp. 727-734.

21. J.-Z. Kong, A.-D. Li, X.-Y. Li, H.-F. Zhai, W.-Q. Zhang, Y.-P. Gong, H. Li and D. Wu. Photo-degradation of methylene blue using Ta-doped ZnO nanoparticle //Journal of solid state chemistry.- 2010.-vol. 183.- no. 6.- pp. 1359-1364.

22. A. Fujishima and K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode// nature.- 1972.-vol. 238.- no. 5358.- pp. 37.

23. K. Hashimoto, H. Irie and A. Fujishima. TiO2 photocatalysis: a historical overview and future prospects// Japanese journal of applied physics.- vol. 44.- no. 12R.- pp. 8269, 2005.

24. A. Zaleska. Doped-TiO2: a review //Recent patents on engineering.- 2008.-vol. 2.- no. 3.- pp. 157-164.

25. M. D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez and J. M. Coronado. Development of alternative photocatalysts to TiO 2: challenges and opportunities// Energy & Environmental Science.- 2009.-vol. 2.- no. 12.- pp. 1231-1257.

26. S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco and W. Gernjak. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends// Catalysis Today.- 2009.-vol. 147.- no. 1.- pp. 1-59.

27. Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho and H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices//Journal of applied physics.-2005.-vol. 98.- no. 4.- pp. 11.

28. S. Rehman, R. Ullah, A. Butt and N. Gohar. Strategies of making TiO2 and ZnO visible light active//Journal of hazardous materials.- 2009.-vol. 170.- no. 2-3.- pp. 560-569.

29. S. Sakthivel, B. Neppolian, M. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy and V. Murugesan. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO2// Solar energy materials and solar cells.- 2003.-vol. 77.- no. 1.- pp. 65-82.

30. C.-C. Chen. Degradation pathways of ethyl violet by photocatalytic reaction with ZnO dispersions//Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.- 2007.-vol. 264.- no. 1-2.- pp. 82-92.

31. S. Kansal, M. Singh and D. Sud. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts// Journal of hazardous materials.- 2007.-vol. 141.- no. 3.- pp. 581-590.

32. B. Pare, S. Jonnalagadda, H. Tomar, P. Singh and V. Bhagwat. ZnO assisted photocatalytic degradation of acridine orange in aqueous solution using visible irradiation// Desalination.- 2008.-vol. 232.- no. 1-3.-pp. 80-90.

33. S. Ma, R. Li, C. Lv, W. Xu and X. Gou. Facile synthesis of ZnO nanorod arrays and hierarchical nanostructures for photocatalysis and gas sensor applications// Journal of hazardous materials.- 2011.-vol. 192.-no. 2.- pp. 730-740.

34. P. M. Woodward, A. W. Sleight and T. Vogt. Structure refinement of triclinic tungsten trioxide// Journal of Physics and Chemistry of Solids.- vol. 56.- no. 10.-pp. 1305-1315.-1995.

35. S. Wu, J. Fang, W. Xu and C. Cen. Hydrothermal synthesis, characterization of visible-light-driven α-Bi2O3 enhanced by Pr3+ doping// Journal of Chemical Technology & Biotechnology.- 2013.-vol. 88.- no. 10.- pp. 1828-1835.

36. J. Yin, H. Cao, J. Zhang, M. Qu and Z. Zhou. Synthesis and applications of γ-tungsten oxide hierarchical nanostructures// Crystal Growth & Design.- 2013.-vol. 13.- no. 2.- pp. 759-769.

37. Q.-H. Li, L.-M. Wang, D.-Q. Chu, X.-Z. Yang and Z.-Y. Zhang. Cylindrical stacks and flower-like tungsten oxide microstructures: Controllable synthesis and photocatalytic properties//Ceramics International.- 2014.-vol. 40.- no. 3.- pp. 4969-4973.

38. D. S. Martínez, A. Martínez-De La Cruz and E. L. Cuéllar. Photocatalytic properties of WO3 nanoparticles obtained by precipitation in presence of urea as complexing agent// Applied Catalysis A: General.- 2011.-vol. 398.- no. 1-2.-pp. 179-186.

39. Y. Zheng, G. Chen, Y. Yu, J. Sun, Y. Zhou and J. Pei. Template and surfactant free synthesis of hierarchical WO3·0.33H2O via a facile solvothermal route for photocatalytic RhB degradation//CrystEngComm.- 2014.-vol. 16.- no. 27.- pp. 6107-6113.

40. C. Feng, S. Wang and B. Geng. Ti (iv) doped WO3 nanocuboids: fabrication and enhanced visible-light-driven photocatalytic performance// Nanoscale.- 2011.-vol. 3.- no. 9.- pp. 3695-3699.

41. J. Shi, G. Hu, R. Cong, H. Bu and N. Dai. Controllable synthesis of WO 3·nH2O microcrystals with various morphologies by a facile inorganic route and their photocatalytic activities// New Journal of Chemistry.- 2013.-vol. 37.- no. 5.- pp. 1538-1544.

42. S. Singh, V. C. Srivastava and S. L. Lo. Surface modification or doping of WO3 for enhancing the photocatalytic degradation of organic pollutant containing wastewaters: A Review// in Materials Science Forum.- 2016.-pp. 105-126.

43. H.-S. Shim, J. W. Kim, Y.-E. Sung and W. B. Kim. Electrochromic properties of tungsten oxide nanowires fabricated by electrospinning method// Solar Energy Materials and Solar Cells.- 2009.-vol. 93.- no. 12.- pp. 2062-2068.

44. R. Sato, N. Kawamura and H. Tokumaru. The coloration of tungsten-oxide film by oxygen deficiency and its mechanism// Applied Surface Science.- 2008.-vol. 254.- no. 23.- pp. 7676-7678.

45. C. Jo, J. Hwang, H. Song, A. H. Dao, Y. T. Kim, S. H. Lee, S. W. Hong, S. Yoon and J. Lee. Block-Copolymer-Assisted One-Pot Synthesis of Ordered Mesoporous WO3− x/Carbon Nanocomposites as High-Rate-Performance Electrodes for Pseudocapacitors// Advanced Functional Materials.- 2013.-vol. 23.- no. 30.- pp. 3747-3754.

46. S. Cong, Y. Tian, Q. Li, Z. Zhao and F. Geng. Single-crystalline tungsten oxide quantum dots for fast pseudocapacitor and electrochromic applications// Advanced Materials.- 2014.-vol. 26.- no. 25.- pp. 4260-4267.

47. Y. Zhao and Y. Zhu. Room temperature ammonia sensing properties of W18O49 nanowires// Sensors and Actuators B: Chemical.- 2009.-vol. 137.- no. 1.- pp. 27-31.

48. T. Siciliano, A. Tepore, G. Micocci, A. Serra, D. Manno and E. Filippo. WO3 gas sensors prepared by thermal oxidization of tungsten//Sensors and Actuators B: Chemical.- 2008.-vol. 133.- no. 1.- pp. 321-326.

49. L. Wang, X. Xu, S. Wu and F. Cao. Nonstoichiometric tungsten oxide residing in a 3D nitrogen doped carbon matrix, a composite photocatalyst for oxygen vacancy induced VOC degradation and H2 production//Catalysis Science & Technology.- 2018.-vol. 8.- no. 5.- pp. 1366-1374.

50. J. Song, Z.-F. Huang, L. Pan, J.-J. Zou, X. Zhang and L. Wang. Oxygen-deficient tungsten oxide as versatile and efficient hydrogenation catalyst// ACS catalysis.- 2015.-vol. 5.- no. 11.- pp. 6594-6599.

51. H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, A. Mitchell and K. Kalantar-zadeh. Nanostructured tungsten oxide–properties, synthesis, and applications //Advanced Functional Materials.- 2011.-vol. 21.- no. 12.- pp. 2175-2196.

52. M. Johansson. Nanocrystalline tungsten trioxide thin films: structural, optical and electronic characterization// Ed..- Acta Universitatis Upsaliensis.- 2014.

53. G. De Wijs, P. De Boer, R. De Groot and G. Kresse. "nomalous behavior of the semiconducting gap in WO3 from first-principles calculations// Physical Review B.- 1999.-vol. 59.- no. 4.- pp. 2684.

54. M. Stachiotti, F. Corà, C. Catlow and C. Rodriguez. First-principles investigation of ReO 3 sand related oxides// Physical Review B.- 1997.-vol. 55.- no. 12.- pp. 7508.

55. H. Song, H. Jiang, X. Liu and G. Meng. Efficient degradation of organic pollutant with WOx modified nano TiO2 under visible irradiation// Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.- 2006.-vol. 181.- no. 2-3.- pp. 421-428.

56. L. Xiao, S. Zhang and J. Huang. Effective removal of organic dyes by tungstate oxide nanourchins// Powder technology.- 2014.-vol. 258.- pp. 297-303.

57. T. Montini, V. Gombac, A. Hameed, L. Felisari, G. Adami and P. Fornasiero. Synthesis, characterization and photocatalytic performance of transition metal tungstates// Chemical Physics Letters.- 2010.-vol. 498.- no. 1-3.- pp. 113-119.

58. M. Brik, V. Nagirnyi and M. Kirm. Ab-initio studies of the electronic and optical properties of ZnWO4 and CdWO4 single crystals// Materials chemistry and physics.- 2012.-vol. 134.- no. 2-3.- pp. 1113-1120.

59. A. Dubovik, I. Tupitsyna, L. Nagornaya, V. Mikhailik, B. Grinyov, Y. Vostretsov, F. Danevich and H. Kraus. Research and Development of ZnBO_4 (B= W, Mo) Crystal Scintillators for Dark Matter and Double Beta Decay Searching// Acta Phys. Polon.- 2010.-vol. 117.- pp. 15-19.

60. X. Zhao and Y. Zhu. Synergetic degradation of rhodamine B at a porous ZnWO4 film electrode by combined electro-oxidation and photocatalysis// Environmental science & technology.- 2006.-vol. 40.- no. 10.- pp. 3367-3372.

61. W. Yan, S.C. Zhang, L.W. Zhang and Y.F Zhu. Photocatalytic activity of nanosized ZnWO4 prepared by the sol-gel method// Chemical Research in Chinese Universities.- 2007.-vol. 23.- no. 4.- pp. 465-468.

62. J. Lin, J. Lin and Y. Zhu. Controlled synthesis of the ZnWO4 nanostructure and effects on the photocatalytic performance// Inorganic chemistry.- 2007.-vol. 46.- no. 20.- pp. 8372-8378.

63. G. Huang, C. Zhang and Y. Zhu. ZnWO4 photocatalyst with high activity for degradation of organic contaminants// Journal of Alloys and Compounds.- 2007.-vol. 432.- no. 1-2.- pp. 269-276.-.

64. G. Huang, S. Zhang, T. Xu and Y. Zhu. Fluorination of ZnWO4 photocatalyst and influence on the degradation mechanism for 4-chlorophenol// Environmental science & technology.- 2008.-vol. 42.- no. 22.- pp. 8516-8521.

65. S. Chen, S. Sun, H. Sun, W. Fan, X. Zhao and X. Sun. Experimental and theoretical studies on the enhanced photocatalytic activity of ZnWO4 nanorods by fluorine doping// The Journal of Physical Chemistry C.- 2010.-vol. 114.- no. 17.- pp. 7680-7688.

66. H. Fu, J. Lin, L. Zhang and Y. Zhu. Photocatalytic activities of a novel ZnWO4 catalyst prepared by a hydrothermal process//Applied Catalysis A: General.- 2006.-vol. 306.- pp. 58-67.

67. R. Shi, Y. Wang, D. Li, J. Xu and Y. Zhu. Synthesis of ZnWO4 nanorods with [100] orientation and enhanced photocatalytic properties// Applied Catalysis B: Environmental.- 2010.-vol. 100.- no. 1-2.- pp. 173-178.

68. G. Huang and Y. Zhu. Synthesis and photocatalytic performance of ZnWO4 catalyst// Materials Science and Engineering: B.- 2007.-vol. 139.- no. 2-3.- pp. 201-208.

69. U. S. Kumari, P. Suresh and A. P. Rao. Grinding-assisted solid-state metathetic synthesis of divalent transition metal tungstates// International Research Journal of Pure and Applied Chemistry.- 2013.-vol. 3.- no. 1.- pp. 1.

70. L. Gigorjeva, D. Millers, J. Grabis and D. Jankoviča. Photoluminescence and photocatalytic activity of zinc tungstate powders// Open Physics.- 2011.-vol. 9.- no. 2.- pp. 510-514.

71. G. Huang and Y. Zhu. Enhanced photocatalytic activity of ZnWO4 catalyst via fluorine doping//The Journal of Physical Chemistry C.- 2007.-vol. 111.- no. 32.- pp. 11952-11958.

72. G. Huang and Y. Zhu. Synthesis and photoactivity enhancement of ZnWO 4 photocatalysts doped with chlorine// CrystEngComm.- 2012.-vol. 14.- no. 23.- pp. 8076-8082.

73. T. Dong, Z. Li, Z. Ding, L. Wu, X. Wang and X. Fu. Characterizations and properties of Eu3+-doped ZnWO4 prepared via a facile self-propagating combustion method// Materials Research Bulletin.- 2008.-vol. 43.- no. 7.- pp. 1694-1701.

74. C. S. Lim, J. H. Ryu, J. G. Choi, C. Y. Park and W.-C. Oh. Preparation and characterisation of ag incorporated ZNWO4/zeolite composites by cyclic microwave metathetic method// Journal of Ceramic Processing Research.- 2011.-vol. 12.- no. 2.- pp. 218-221.

75. L. Sun, X. Zhao, C.-J. Jia, Y. Zhou, X. Cheng, P. Li, L. Liu and W. Fan. Enhanced visible-light photocatalytic activity of gC3N4–ZnWO4 by fabricating a heterojunction:

investigation based on experimental and theoretical studies//Journal of Materials Chemistry.- 2012.- vol. 22.- no. 44.- pp. 23428-23438.

76. P. Li, X. Zhao, C.-j. Jia, H. Sun, L. Sun, X. Cheng, L. Liu and W. Fan. ZnWO 4/BiOI heterostructures with highly efficient visible light photocatalytic activity: the case of interface lattice and energy level match// Journal of Materials Chemistry A.- 2013.-vol. 1.- no. 10.- pp. 3421-3429.

77. M. Hojamberdiev, K.-i. Katsumata, K. Morita, S. A. Bilmes, N. Matsushita and K. Okada. One-step hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of ZnWO4/Bi2WO6 composite photocatalysts for efficient degradation of acetaldehyde under UV light irradiation// Applied Catalysis A: General.- 2013.-vol. 457.- pp. 12-20.

78. T. D. Savic, I. L. Validzic, T. B. Novakovic, Z. M. Vukovic and M. I. Comor. A Synergy of ZnO and ZnWO4 in Composite Nanostructures Deduced from Optical Properties and Photocatalysis// Journal of Cluster Science.- 2013.-vol. 3.- no. 24.- pp. 679-688.

79. J. Bi, L. Wu, Z. Li, Z. Ding, X. Wang and X. Fu. A facile microwave solvothermal process to synthesize ZnWO4 nanoparticles// Journal of Alloys and Compounds.- 2009.-vol. 480.- no. 2.- pp. 684-688.

80. B. E. Conway. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications.- Springer Science & Business Media.- 2013.

81. Z. S. Iro, C. Subramani and S. Dash. A brief review on electrode materials for supercapacitor// Int. J. Electrochem. Sci.- 2016.-vol. 11.- no. 12.- pp. 10628-10643.

82. A. Schneuwly and R. Gallay. Properties and applications of supercapacitors from the state-of-the-art to future trends//- Ed.- 2000.-pp. 1-10.

83. C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier and F. Béguin. Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials// Carbon.- 2005.-vol. 43.- no. 6.- pp. 1293-1302.

84. G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen and D. Aurbach. Carbon electrodes for double-layer capacitors i. relations between ion and pore dimensions// Journal of the Electrochemical Society.- 2000.-vol. 147.- no. 7.- pp. 2486-2493.

85. L. Eliad, G. Salitra, A. Soffer and D. Aurbach. On the mechanism of selective electroadsorption of protons in the pores of carbon molecular sieves// Langmuir.- 2005.-vol. 21.- no. 7.- pp. 3198-3202.

86. R. Lin, P. Huang, J. Segalini, C. Largeot, P.-L. Taberna, J. Chmiola, Y. Gogotsi and P. Simon. Solvent effect on the ion adsorption from ionic liquid electrolyte into sub-nanometer carbon pores// Electrochimica Acta.- 2009.-vol. 54.- no. 27.- pp. 7025-7032.

87. C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi and P. Simon. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor// Journal of the American Chemical Society.- 2008.-vol. 130.- no. 9.- pp. 2730-2731.

88. G. Feng and P. T. Cummings. Supercapacitor capacitance exhibits oscillatory behavior as a function of nanopore size// The Journal of Physical Chemistry Letters.- 2011.-vol. 2.- no. 22.- pp. 2859-2864.

89. S. Kondrat and A. Kornyshev.Superionic state in double-layer capacitors with nanoporous electrodes// Journal of Physics: Condensed Matter.- 2010.-vol. 23.- no. 2.- pp. 022201.

90. J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon and P.-L. Taberna. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer// Science.- 2006.-vol. 313.- no. 5794.- pp. 1760-1763.

91. E. Raymundo-Pinero, K. Kierzek, J. Machnikowski and F. Béguin. Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes// Carbon.- 2006.-vol. 44.- no. 12.- pp. 2498-2507.

92. J. Chmiola, C. Largeot, P. L. Taberna, P. Simon and Y. Gogotsi/ Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory// Angewandte Chemie International Edition.- 2008.-vol. 47.- no. 18.- pp. 3392-3395.

93. K. S. Ryu, K. M. Kim, N.-G. Park, Y. J. Park and S. H. Chang. Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes// Journal of Power Sources.- 2002.-vol. 103.- no. 2.- pp. 305-309.

94. V. Gupta and N. Miura. High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline// Materials Letters.- 2006.-vol. 60.- no. 12.- pp. 1466-1469.

95. D. P. Dubal, S. H. Lee, J. G. Kim, W. B. Kim and C. D. Lokhande. Porous polypyrrole clusters prepared by electropolymerization for a high performance supercapacitor// Journal of Materials Chemistry.- 2012.-vol. 22.- no. 7.- pp. 3044-3052.

96. K. Zhang, L. L. Zhang, X. Zhao and J. Wu. Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes// Chemistry of Materials.- 2010.-vol. 22.- no. 4.- pp. 1392-1401.

97. S. Biswas and L. T. Drzal. Multilayered nanoarchitecture of graphene nanosheets and polypyrrole nanowires for high performance supercapacitor electrodes// Chemistry of Materials.- 2010.-vol. 22.- no. 20.- pp. 5667-5671.

98. K. H. An, K. K. Jeon, J. K. Heo, S. C. Lim, D. J. Bae and Y. H. Lee. High-capacitance supercapacitor using a nanocomposite electrode of single-walled carbon nanotube and polypyrrole// Journal of the Electrochemical Society.- 2002.-vol. 149.- no. 8.- pp. A1058-A1062.

99. M. S. Halper and J. Ellenbogen. MITRE Nanosystems Group.- 2006// MP 05W0000272.

100. B.-O. Park, C. Lokhande, H.-S. Park, K.-D. Jung and O.-S. Joo. Performance of supercapacitor with electrodeposited ruthenium oxide film electrodes—effect of film thickness// Journal of power sources.- 2004.-vol. 134.- no. 1.- pp. 148-152.

101. J. R. Miller and P. Simon. Electrochemical capacitors for energy management// Science.- 2008.-vol. 321.- no. 5889.- pp. 651-652.

102. H. Lee, M. S. Cho, I. H. Kim, J. Do Nam and Y. Lee. RuOx/polypyrrole nanocomposite electrode for electrochemical capacitors// Synthetic Metals.- 2010.-vol. 160.- no. 9-10.- pp. 1055-1059.

103. I.-H. Kim and K.-B. Kim. Electrochemical characterization of hydrous ruthenium oxide thin-film electrodes for electrochemical capacitor applications// Journal of The Electrochemical Society.- 2006.-vol. 153.- no. 2.- pp. A383-A389.

104. Q. Jia, S. Song, X. Wu, J. Cho, S. Foltyn. A. Findikoglu and J. Smith. Epitaxial growth of highly conductive RuO2 thin films on (100) Si// Applied physics letters.- 1996.-vol. 68.- no. 8.- pp. 1069-1071.

105. K. Naoi and P. Simon. New materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors// Journal of The Electrochemical Society (JES).- 2008.-vol. 17.- no. 1.- pp. 34-37.

106. C.-C. Hu and T.-W. Tsou. Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition// Electrochemistry Communications.- 2002.-vol. 4.- no. 2.- pp. 105-109.

107. S. Chou, F. Cheng and J. Chen. Electrodeposition synthesis and electrochemical properties of nanostructured γ-MnO2 films// Journal of Power Sources.- 2006.-vol. 162.- no. 1.- pp. 727-734.

108. X. Xiao, T. Ding, L. Yuan, Y. Shen, Q. Zhong, X. Zhang, Y. Cao, B. Hu, T. Zhai and L. Gong. WO3− x/MoO3− x Core/Shell Nanowires on Carbon Fabric as an Anode for All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors// Advanced Energy Materials.- 2012.-vol. 2.- no. 11.- pp. 1328-1332.

109. D. Wang, J. Li, X. Cao, G. Pang and S. Feng. Hexagonal mesocrystals formed by ultra-thin tungsten oxide nanowires and their electrochemical behaviour// Chemical Communications.- 2010.-vol. 46.- no. 41.- pp. 7718-7720.

110. Z. Shao, X. Fan, X. Liu, Z. Yang, L. Wang, Z. Chen and W. Zhang. Hierarchical micro/nanostructured WO3 with structural water for high-performance pseudocapacitors// Journal of Alloys and Compounds.- 2018.-vol. 765.- pp. 489-496.

111. M. Zhu, Y. Huang, Y. Huang, W. Meng, Q. Gong, G. Li and C. Zh. An electrochromic supercapacitor and its hybrid derivatives: quantifiably determining their electrical energy storage by an optical measurement// Journal of Materials Chemistry A.- 2015.-vol. 3.- no. 42.- pp. 21321-21327.

112. F. Zheng, S. Song, F. Lu, R. Li, N. Bu, J. Liu, Y. Li, P. Hu and Q. Zhen. Hydrothermal preparation, growth mechanism and supercapacitive properties of WO3 nanorod arrays grown directly on a Cu substrate// CrystEngComm.- 2016.-vol. 18.- no. 21.- pp. 3891-3904.

113. L. Gao, X. Wang, Z. Xie, W. Song, L. Wang, X. Wu, F. Qu, D. Chen and G. Shen. High-performance energy-storage devices based on WO3 nanowire arrays/carbon cloth integrated electrodes// Journal of Materials Chemistry A.- 2013.-vol. 1.- no. 24.- pp. 7167-7173.

114. Z. Bi, X. Li, X. He, Y. Chen, X. Xu and X. Gao. Integrated electrochromism and energy storage applications based on tungsten trioxide monohydrate nanosheets by novel one-step low temperature synthesis// Solar Energy Materials and Solar Cells.- 2018.-vol. 183.- pp. 59-65.

115. S. Lee, Y.-W. Lee, D.-H. Kwak, M.-C. Kim, J.-Y. Lee, D.-M. Kim and K.-W. Park. Improved pseudocapacitive performance of well-defined WO3−x nanoplates// Ceramics International.- 2015.-vol. 41.- no. 3.- pp. 4989-4995.

116. Z. Hai, M. K. Akbari, Z. Wei, C. Xue, H. Xu, J. Hu and S. Zhuiykov. Nano-thickness dependence of supercapacitor performance of the ALD-fabricated two-dimensional WO3// Electrochimica Acta.- 2017.-vol. 246.- pp. 625-633.

117. Y.-H. Wang, C.-C. Wang, W.-Y. Cheng and S.-Y. Lu. Dispersing WO3 in carbon aerogel makes an outstanding supercapacitor electrode material//Carbon.- 2014.-vol. 69.- pp. 287-293.

118. X. Huang, H. Liu, X. Zhang and H. Jiang. High performance all-solid-state flexible micro-pseudocapacitor based on hierarchically nanostructured tungsten trioxide composite// ACS applied materials & interfaces.- 2015.-vol. 7.- no. 50.- pp. 27845-27852.

119. P. A. Shinde, A. C. Lokhande, N. R. Chodankar, A. M. Patil, J. H. Kim and C. D. Lokhande. Temperature dependent surface morphological modifications of hexagonal WO3 thin films for high performance supercapacitor application// Electrochimica Acta.- 2017.-vol. 224.- pp. 397-404.

120. Y. Cai, Y. Wang, S. Deng, G. Chen, Q. Li, B. Han, R. Han and Y. Wang. Graphene nanosheets-tungsten oxides composite for supercapacitor electrode// Ceramics International.- 2014.-vol. 40.- no. 3.- pp. 4109-4116.

121. X. Huang, X. Zhang and H. Jiang. Photovoltaically self-charging cells with WO3· H2 O/CNTs/PVDF composite// RSC advances.- 2016.-vol. 6.- no. 99.- pp. 96490-96494.

122. Y. M. Strzhemechny, H. L. Mosbacker, D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, N. Y. Garces, N. C. Giles, L. E. Halliburton, S. Niki and L. J. Brillson. Remote hydrogen plasma doping of single crystal ZnO// Applied physics letters.- 2004.-vol. 84.- no. 14.- pp. 2545-2547.

123. D.-m. Lee, J.-K. Kim, J. Hao, H.-K. Kim, J.-S. Yoon and J.-M. Lee. Effects of annealing and plasma treatment on the electrical and optical properties of spin-coated ITZO films// Journal of Alloys and Compounds.- 2014.-vol. 583.- pp. 535-538.

124. I. Lorite, J. Wasik, T. Michalsky, R. Schmidt-Grund and P. Esquinazi. Hydrogen influence on the electrical and optical properties of ZnO thin films grown under different atmospheres// Thin Solid Films.- 2014.-vol. 556.- pp. 18-22.

125. J. Dong, X. Zhang, J. You, P. Cai, Z. Yin, Q. An, X. Ma, P. Jin, Z. Wang and P. K. Chu. Effects of hydrogen plasma treatment on the electrical and optical properties of ZnO films: identification of hydrogen donors in ZnO// ACS applied materials & interfaces.- 2010.-vol. 2.- no. 6.- pp. 1780-1784.

126. P. Cai, J. You, X. Zhang, J. Dong, X. Yang, Z. Yin and N. Chen. Enhancement of conductivity and transmittance of ZnO films by post hydrogen plasma treatment// Journal of Applied Physics.- 2009.-vol. 105.- no. 8.- pp. 083713.

127. J. Čížek, I. Procházka, J. Kuriplach, W. Anwand, G. Brauer, T. Cowan, D. Grambole, H. Schmidt and W. Skorupa. Characterization of H-plasma treated ZnO crystals by positron

annihilation and atomic force microscopy// in Defect and Diffusion Forum.- Ed.- 2012.-pp. 113-125.- Trans Tech Publ.

128. S. Lee, J.-W. Peng and C.-S. Liu. Photoluminescence and SERS investigation of plasma treated ZnO nanorods// Applied Surface Science.- 2013.-vol. 285.- pp. 748-754.

129. C. Chen, H. He, Y. Lu, K. Wu and Z. Ye. Surface passivation effect on the photoluminescence of ZnO nanorods// ACS applied materials & interfaces.- 2013.-vol. 5.- no. 13.- pp. 6354-6359.

130. Y. Li, M. Zhong, T. Tokizono, I. Yamada, G. Bremond and J.-J. Delaunay. Stability of hydrogen incorporated in ZnO nanowires by plasma treatment// Nanotechnology.- 2011.-vol. 22.- no. 43.- pp. 435703.

131. J. Dangbegnon, K. Talla and J. Botha. Effect of annealing and hydrogen plasma treatment on the luminescence of hydrothermally grown bulk ZnO// Optical Materials.- 2012.-vol. 34.- no. 5.- pp. 920-925.

132. J. Rodrigues, T. Holz, R. F. Allah, D. Gonzalez, T. Ben, M. R. Correia, T. Monteiro and F. M. Costa. Effect of N 2 and H 2 plasma treatments on band edge emission of ZnO microrods// Scientific reports.- 2015.-vol. 5.- pp. 10783.

133. Y. Shapira, R. McQuistan and D. Lichtman. Relationship between photodesorption and surface conductivity in ZnO// Physical Review B.- 1977.-vol. 15.- no. 4.- pp. 2163.

134. Y. Xie, M. Madel, M. Feneberg, B. Neuschl, W. Jie, Y. Hao, X. Ma and K. Thonke Oxygen vacancies induced DX center and persistent photoconductivity properties of high quality ZnO nanorods// Materials Research Express.- 2016.-vol. 3.- no. 4.- pp. 045011.

135. M. Madel, F. Huber, R. Mueller, B. Amann, M. Dickel, Y. Xie and K. Thonke. Persistent photoconductivity in ZnO nanowires: Influence of oxygen and argon ambient// Journal of Applied Physics.- 2017.-vol. 121.- no. 12.- pp. 124301.

136. А. А. Мархабаева, Х. А. Абдуллин, В. М. Лисицын, Е. Ф. Полисадова, Д. Т. Валиев and Р. Р. Немкаева. Люминесцентные свойства и морфология порошков вольфрамата цинка, синтезированных гидротермальным методом// Известия высших учебных заведений. Физика.- 2016.-vol. 59.- no. 9-2.- pp. 174-179.

137. Y. Li, X. Su, J. Jian and J. Wang. Ethanol sensing properties of tungsten oxide nanorods prepared by microwave hydrothermal method// Ceramics International.- 2010.-vol. 36.- no. 6.- pp. 1917-1920.

138. Z. Gu, Y. Ma, T. Zhai, B. Gao, W. Yang and J. Yao. A Simple Hydrothermal Method for the Large-Scale Synthesis of Single-Crystal Potassium Tungsten Bronze Nanowires// Chemistry–A European Journal.- 2006.-vol. 12.- no. 29.- pp. 7717-7723.

139. R. Huirache-Acuña, F. Paraguay-Delgado, M. Albiter, J. Lara-Romero and R. Martínez-Sánchez. Synthesis and characterization of WO3 nanostructures prepared by an aged-hydrothermal method//Materials characterization.- 2009.-vol. 60.- no. 9.- pp. 932-937.

140. H. G. Choi, Y. H. Jung and D. K. Kim. Solvothermal synthesis of tungsten oxide nanorod/nanowire/nanosheet// Journal of the American Ceramic Society.- 2005.-vol. 88.- no. 6.- pp. 1684-1686.

141. H. Xu, L. Gao, Q. Zhang, J. Li, J. Diwu, X. Chou, J. Tang and C. Xue.m Preparation method of Co3O4 nanoparticles using degreasing cotton and their electrochemical performances in supercapacitor// Journal of Nanomaterials.- 2014.-Article ID 723057.-9 pages.

142. F. Ali, S. B. Khan and A. M. Asiri.Enhanced H2 generation from NaBH4 hydrolysis and methanolysis by cellulose micro-fibrous cottons as metal templated catalyst// International Journal of Hydrogen Energy.- 2018.-vol. 43.- no. 13.- pp. 6539-6550.

143. Q. Zhang, L. Gao, X. Chou, J. Diwu, H. Xu and C. Xue. Synthesis of octahedral Co3O4 via carbon-assisted method// Micro & Nano Letters.- 2015.-vol. 10.- no. 2.- pp. 85-87.

144. C.-G. Han, C. Zhu, Y. Aoki, H. Habazaki and T. Akiyama. MnO/N–C anode materials for lithium-ion batteries prepared by cotton-templated combustion synthesis// Green Energy & Environment.- 2017.-vol. 2.- no. 4.- pp. 377-386.

145. S. Wu, S. Tian, B. Liu, H. Tao, X. Zhao, R. Palgrave, G. Sankar and I. Parkin. Facile synthesis of mesoporous VO2 nanocrystals by a cotton-template method and their enhanced thermochromic properties// Solar Energy Materials and Solar Cells.- 2018.-vol. 176.- pp. 427-434.

146. J. Ma, H. Fan, H. Tian, X. Ren, C. Wang, S. Gao and W. Wang. Ultrahigh sensitivity and selectivity chlorine gas sensing of In2O3 hollow microtubules by bio-template method with degreasing cotton// Sensors and Actuators B: Chemical.- 2018.-vol. 262.- pp. 17-25.

147. A. Marhabaeva, Z. K. Kalkozova, Y. S. Mandybayev, A. Azatkaliev and K. A. Abdullin. Preparation method of tungsten oxide and metallic tungsten nano-powders using degreased cotton// Physical Sciences and Technology.- 2018.-vol. 4.- no. 2.- pp. 48-53.

148. А. Х. А. Мархабаева А.А., Ш.С. Сырым. Влияние температуры отжига на размеры частиц и фотокаталитическую активность нанопорошков оксида вольфрама// Вестник КАзНИТУ.- 2018.-vol. 128.- no. 4.- pp. 319-325.

149. Z. Chen, H. N. Dinh and E. Miller. Photoelectrochemical water splitting// Springer.- 2013.

150. J. Ma, J. Zhang, S. Wang, T. Wang, J. Lian, X. Duan and W. Zheng. Topochemical preparation of WO3 nanoplates through precursor H2WO4 and their gas-sensing performances//The Journal of Physical Chemistry C.- 2011.-vol. 115.- no. 37.- pp. 18157-18163.

151. D. Meng, G. Wang, X. San, Y. Song, Y. Shen, Y. Zhang, K. Wang and F. Meng. Synthesis of WO3 flower-like hierarchical architectures and their sensing properties// Journal of Alloys and Compounds.- 2015.-vol. 649.- pp. 731-738.

152. S. H. Yu, B. Liu, M. S. Mo, J. H. Huang, X. M. Liu and Y. T. Qian. General synthesis of single-crystal tungstate nanorods/nanowires: a facile, low-temperature solution approach// Advanced Functional Materials.- 2003.-vol. 13.- no. 8.- pp. 639-647.

153. B. Liu, S.-H. Yu, L. Li, F. Zhang, Q. Zhang, M. Yoshimura and P. Shen. Nanorod-direct oriented attachment growth and promoted crystallization processes evidenced in case of ZnWO4// The Journal of Physical Chemistry B.- 2004.-vol. 108.- no. 9.- pp. 2788-2792.

154. R. Gehlig, E. Salje, A. Carley and M. Roberts. XPS studies on WO2. 90 and WO2.72 and the influence of metallic impurities// Journal of Solid State Chemistry.- 1983.-vol. 49.- no. 3.- pp. 318-324.

155. Y. M. Shirke and S. P. Mukherjee. Selective synthesis of WO 3 and W18O49 nanostructures: ligand-free pH-dependent morphology-controlled self-assembly of hierarchical architectures from 1D nanostructure and sunlight-driven photocatalytic degradation// CrystEngComm.- 2017.-vol. 19.- no. 15.- pp. 2096-2105.

156. D. Wang, J. Sun, X. Cao, Y. Zhu, Q. Wang, G. Wang, Y. Han, G. Lu, G. Pang and S. Feng. High-performance gas sensing achieved by mesoporous tungsten oxide mesocrystals with increased oxygen vacancies// Journal of Materials Chemistry A.- 2013.-vol. 1.- no. 30.- pp. 8653-8657.

157. W. Cheng, Y. Ju, P. Payamyar, D. Primc, J. Rao, C. Willa, D. Koziej and M. Niederberger. Large-area alignment of tungsten oxide nanowires over flat and patterned substrates for room-temperature gas sensing// Angewandte Chemie International Edition.- 2015.-vol. 54.- no. 1.- pp. 340-344.

158. B. J.-W. Liu, J. Zheng, J.-L. Wang, J. Xu, H.-H. Li and S.-H. Yu. Ultrathin W18O49 nanowire assemblies for electrochromic devices// Nano letters.- 2013.-vol. 13.- no. 8.- pp. 3589-3593.

159. Y. Tian, S. Cong, W. Su, H. Chen, Q. Li, F. Geng and Z. Zhao. Synergy of W18O49 and polyaniline for smart supercapacitor electrode integrated with energy level indicating functionality// Nano letters.- 2014.-vol. 14.- no. 4.- pp. 2150-2156.

160. Z. Chen, Q. Wang, H. Wang, L. Zhang, G. Song, L. Song, J. Hu, H. Wang, J. Liu and M. Zhu. Ultrathin PEGylated W18O49 Nanowires as a New 980 nm-Laser-Driven Photothermal Agent for Efficient Ablation of Cancer Cells In Vivo// Advanced materials.- 2013.-vol. 25.- no. 14.- pp. 2095-2100.

161. A. Marhabaeva, K. A. Abdullin, V. Lisitsyn and R. Nemkaeva. Рамановская спектроскопия, фотолюминесценция и фотокаталитическая активность вольфрамата цинка// Recent Contributions to Physics (Rec. Contr. Phys.).- 2018.-vol. 60.- no. 1.- pp. 72-81.

162. P. Siriwong, T. Thongtem, A. Phuruangrat and S. Thongtem. Hydrothermal synthesis, characterization, and optical properties of wolframite ZnWO 4 nanorods// CrystEngComm.- 2011.-vol. 13.- no. 5.- pp. 1564-1569.

163. A. Perakis, E. Sarantopoulou and C. Raptis. Pressure and temperature-dependent raman study of ZnWO4// International Journal of High Pressure Research.- 2000.-vol. 18.- no. 1-6.- pp. 181-187.

164. Y. Keereeta, S. Thongtem and T. Thongtem. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by WO3/ZnWO4 composites synthesized by a combination of microwave-solvothermal method and incipient wetness procedure// Powder technology.- 2015.-vol. 284.- pp. 85-94.

165. L. S. Cavalcante, E. Moraes, M. Almeida, C. Dalmaschio, N. Batista, J. A. Varela, E. Longo, M. S. Li, J. Andrés and A. Beltrán. A combined theoretical and experimental study of electronic structure and optical properties of β-ZnMoO4 microcrystals// Polyhedron.- 2013.-vol. 54.- pp. 13-25.

166. L. H. Hoang, N. T. Hien, W. Choi, Y. Lee, K. Taniguchi, T. Arima, S. Yoon, X. Chen and I. S. Yang. Temperature-dependent Raman scattering study of multiferroic MnWO4// Journal of Raman Spectroscopy.- 2010.-vol. 41.- no. 9.- pp. 1005-1010.

167. M. Daniel, B. Desbat, J. Lassegues, B. Gerand and M. Figlarz. Infrared and Raman study of WO3 tungsten trioxides and WO3, xH2O tungsten trioxide tydrates// Journal of solid state chemistry.- 1987.-vol. 67.- no. 2.- pp. 235-247.

168. A. Rougier, F. Portemer, A. Quede and M. El Marssi. Characterization of pulsed laser deposited WO3 thin films for electrochromic devices// Applied Surface Science.- 1999.-vol. 153.-no. 1.- pp. 1-9.

169. A. Marhabaeva, E. F. Polisadova, V. M. Lisitsyn, D. T. Valiev, K. Abdullin and R. Nemkaeva. Luminescent properties and morphology of ZnWO4 powders synthesized by hydrothermal method// in Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2016): International Congress.- October 2–7.- Tomsk.- Russia.- 2016. pp. 386.

170. А. Х. А. Мархабаева А.А., Жумабекова Г.Е., Тулегенова А.Т. Получение волокнистых материалов на основе ZnWO4 методом электроспининнга и изучение их свойств//Вестник КазНИТУ.- 2017.-no. 3.- pp. 534-542.

171. A. Patterson. The Scherrer formula for X-ray particle size determination// Physical review.- vol. 56.- no. 10.- pp. 978.- 1939.

172. V. Mote, Y. Purushotham and B. Dole. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles// Journal of Theoretical and Applied Physics.- 2012.-vol. 6.- no. 1.- pp. 6.

173. D. Sarkar, S. Mukherjee, S. Pal, D. Sarma and A. Shukla. Hexagonal WO3 Nanorods as Ambipolar Electrode Material in Asymmetric WO3//WO3/MnO2 Supercapacitor// Journal of The Electrochemical Society.- 2018.-vol. 165.- no. 10.- pp. A2108-A2114.

174. M. Zhu, W. Meng, Y. Huang, Y. Huang and C. Zhi. Proton-insertion-enhanced pseudocapacitance based on the assembly structure of tungsten oxide// ACS applied materials & interfaces.- 2014.-vol. 6.- no. 21.- pp. 18901-18910.

175. Y. Djaoued, S. Balaji and R. Brüning. Electrochromic devices based on porous tungsten oxide thin films// Journal of Nanomaterials.- 2012.-vol. 2012.- pp. 7.

176. M. Zhu, Y. Huang, Y. Huang, Z. Pei, Q. Xue, H. Li, H. Geng and C. Zhi. Capacitance Enhancement in a Semiconductor Nanostructure-Based Supercapacitor by Solar Light and a Self-Powered Supercapacitor–Photodetector System// Advanced Functional Materials.- 2016.-vol. 26.- no. 25.- pp. 4481-4490.

177. K. A. Abdullin, Z. K. Kalkozova, A. A. Markhabayeva, R. Dupre, M. Moniruddin and N. Nuraje. Core–Shell (W@ WO3) Nanostructure to Improve Electrochemical Performance// ACS Applied Energy Materials.- 2018.vol. 2.- no. 1.- pp. 797-803.

178. K. A. Abdullin, G. Cicero, L. Gritsenko, S. Kumekov and A. Markhabaev. Effect of annealing and hydrogen plasma treatment on the luminescence and persistent photoconductivity of polycrystalline ZnO films// Journal of Applied Physics.- 2017.-vol. 121.- no. 24.- pp. 245303.

179. R. Gurwitz, R. Cohen and I. Shalish. Interaction of light with the ZnO surface: Photon induced oxygen “breathing,” oxygen vacancies, persistent photoconductivity, and persistent photovoltage// Journal of Applied Physics.- 2014.-vol. 115.- no. 3.- pp. 033701.

180. K. A. Abdullin, L. Gritsenko, S. Kumekov, A. Markhabaeva and E. Terukov. Effect of Heat and Plasma Treatments on the Photoluminescence of Zinc-Oxide Films// Semiconductors.- 2018.-vol. 52.- no. 2.- pp. 177-183.

181. W. Shan, W. Walukiewicz, J. Ager III, K. Yu, H. Yuan, H. Xin, G. Cantwell and J. Song. Nature of room-temperature photoluminescence in ZnO//Applied Physics Letters.- 2005.-vol. 86.- no. 19.- pp. 191911.

182. A. Gupta, M. Omari and N. Kouklin. Spectral investigation of carrier recombination processes in ZnO nanorods at high temperatures// Journal of Applied Physics.- 2008.-vol. 103.- no. 12.- pp. 124312.

183. F. Han, S. Yang, W. Jing, K. Jiang, Z. Jiang, H. Liu and L. Li. Surface plasmon enhanced photoluminescence of ZnO nanorods by capping reduced graphene oxide sheets// Optics Express.- 2014.-vol. 22.- no. 10.- pp. 11436-11445.

184. M.-Y. Cho, M.-S. Kim, H.-Y. Choi, K.-G. Yim and J.-Y. Leem. Post-annealing effects on properties of ZnO nanorods grown on Au seed layers//Bulletin of the Korean Chemical Society.- 2011.-vol. 32.- no. 3.- pp. 880-884.

185. H. Zhou, H. Alves, D. Hofmann, W. Kriegseis, B. Meyer, G. Kaczmarczyk and A. Hoffmann. Behind the weak excitonic emission of ZnO quantum dots: ZnO/Zn (OH) 2 core-shell structure// Applied physics letters.- 2002.-vol. 80.- no. 2.- pp. 210-212.

186. D.-R. Hang, S. E. Islam, K. H. Sharma, S.-W. Kuo, C.-Z. Zhang and J.-J. Wang. Annealing effects on the optical and morphological properties of ZnO nanorods on AZO substrate by using aqueous solution method at low temperature// Nanoscale research letters.- 2014.-vol. 9.- no. 1.- pp. 632.

187. X. Huang, C. Tay, Z. Zhan, C. Zhang, L. Zheng, T. Venkatesan and S. Chua.Universal photoluminescence evolution of solution-grown ZnO nanorods with annealing: important role of hydrogen donor//CrystEngComm.- 2011.-vol. 13.- no. 23.- pp. 7032-7036.

188. A. T. Vai, V. L. Kuznetsov, J. R. Dilworth and P. P. Edwards. UV-induced improvement in ZnO thin film conductivity: a new in situ approach// Journal of Materials Chemistry C.- 2014.- vol. 2.- no. 45.- pp. 9643-9652.

189. S. Z. Karazhanov, E. S. Marstein and A. Holt. Hydrogen complexes in Zn deficient ZnO// Journal of Applied Physics.- 2009.-vol. 105.- no. 3.- pp. 033712.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Список опубликованных статей

По материалам диссертационной работы опубликовано 20 печатных работ, из них 2 статьи, входящие в информационный ресурс Scopus (Elsevier, Нидерланды):

1. Abdullin, Kh.A., Cicero, G., Gritsenko, L.V., Kumekov, S.E., Markhabaeva, A.A. Effect of annealing and hydrogen plasma treatment on the luminescence and persistent photoconductivity of polycrystalline ZnO films // Journal of Applied Physics. – 121. 245303. – 2017. (IF -2.33, процентиль 73).

2. Kh. A. Abdullin, L. V. Gritsenko, S. E. Kumekov, A. A. Markhabaeva, and E. I. Terukov. Effect of heat and plasma treatments on the photoluminescence of zinc oxide films // Semiconductors. – 2018. – Vol 52. – No 2. – Pp. 177-183. (IF 0.76, процентиль 26).

1 статья, входящая в базу данных Web of Science (Clarivate Analytics, США):

3. Kh. A. Abdullin, Kalkozova Zh.K, Markhabayeva A.A., Nurxat N. Core shell nanostructure (W@WO3) to improve electrochemical performance. ACS Appl. Energy Mater. – 2019. 2. – Pp.797−803.

В научных изданиях, рекомендованных в ККСОН МОНРК:

4. Мархабаева А.А., Абдуллин Х.А., Лисицын В.М., Немкаева Р.Р. Рамановская Спектроскопия, Фотолюминесценция и Фотокаталитическая Активность Вольфрамата Цинка // Вестник КазНУ. Серия физическая. 2017. – Т.60.– №1. – Ст. 73-81.

5. Мархабаева А.А., Абдуллин Х.А., Жумабекова Г.Е., Тулегенова А.Т. Получение волокнистых материалов на основе $ZnWO_4$ методом электроспининнга и изучение их свойств // Вестник КазНИТУ. – 2017. – №3. – Ст. 534-542.

6. Мархабаева А.А., Абдуллин Х.А., Ш.С. Сырым. Влияние температуры отжига на размеры частиц и фотокаталитическую активность нанопорошков оксида вольфрама // Вестник КАзНИТУ. – 2018. –Т.128. – №4. – Ст. 319 –325;

1 статья в казахстанских изданиях на английском языке:

7. A.A. Marhabaeva, Zh.K. Kalkozova, Ye.S. Mandybayev, A.A. Azatkaliev and Kh.A. Abdullin. Preparation method of tungsten oxide and metallic tungsten nano-powders using degreased cotton. Physical Sciences and Technology. – 2017. – Vol. 4. – No. 2. – Pp. 48-53.

1 статья в журналах РИНЦ;

8. Мархабаева А.А Абдуллин Х.А., Лисицын В.М, Е.Ф Полисадова, Немкаева Р.Р. Люимнесцентные свойства и морфология порошков вольфрамата цинка, синтезированных гидротермальным методом. Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Номер 9-2. – Т.59. – Ст 174-179.