

# Структурирование наноматериалов с использованием глубоких эвтектических растворов

Д. Г. Радайкин

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

dima19980219@gmail.com

**Аннотация.** Современное состояние окружающей среды требует особого внимания к разработке эффективных методов очистки, включая создание наноматериалов с высокой каталитической активностью. Перспективным инструментом проектирования наноматериалов можно выделить синтез с использованием глубоких эвтектических растворов (ГЭР). ГЭР являются универсальным и экологически безопасным способом «зеленого» синтеза наноматериалов. Целью настоящего обзора является анализ современных подходов к электрохимическому синтезу наноструктурированных материалов ZnO и композитов ZnO/Ag в глубоких эвтектических растворителях, а также выявление факторов, определяющих морфологию и каталитические свойства получаемых структур.

**Ключевые слова:** фотокатализ, глубокие эвтектические растворы, оксид цинка, наночастицы серебра

## I. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное загрязнение водных экосистем устойчивыми органическими веществами (красители, фармпрепараты, ПАВ, микропластик и другие загрязнители) стимулирует поиск высокоэффективных и при этом «зеленых» фотокаталитических систем на основе наноматериалов для их нейтрализации.

К наноматериалам относят структуры, характерные размеры которых лежат в диапазоне 1–100 нм. Данные структуры обладают уникальными физико-химическими свойствами, таким как высокое соотношение площади поверхности к объему, настраиваемые оптические характеристики и повышенная реакционная способность по сравнению с их объемными аналогами. Эти особенности представляют значительный интерес в различных областях, включая катализ, хранение энергии, биомедицину и восстановление окружающей среды [1].

Среди оксидных фотокатализаторов особый интерес представляет наноструктурированный оксид цинка (ZnO) и композиты ZnO/Ag, сочетающие широкозонный полупроводник и благородный металл с выраженным поверхностным плазмонным резонансом (ППР) [2–3]. Глубокие эвтектические растворы за последние годы зарекомендовали себя как универсальная и экологичная среда для электрохимического и химического синтеза наноматериалов с контролируемой морфологией и поверхностными свойствами, что делает их перспективной платформой для получения ZnO и Ag-модифицированных систем [4].

В данной работе основной акцент сделан на электрохимических методах формирования наноструктур ZnO и композитов ZnO/Ag в среде глубоких эвтектических растворителей, а также на механизмах формирования морфологии и интерфейса металл-полупроводник, определяющих фотокаталитическую активность систем.

## II. ФОТОКАТАЛИЗ – КАК ЭФФЕКТИВНОЕ РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Фотокатализ рассматривается как один из наиболее перспективных методов разложения устойчивых органических загрязнителей. Используя энергию света, фотокатализ разрушает химические связи и превращает исходное органическое вещество в более мелкие и менее вредные соединения. Поскольку процесс не требует дополнительных химических веществ и не приводит к образованию значительных побочных продуктов или отходов, то он может рассматриваться как перспективная альтернатива другим методам. В отличие от широко изученного процесса расщепления воды, который требует, чтобы фотокатализаторы имели ширину запрещенной зоны не менее 1,23 эВ, фотокаталитический процесс на органических веществах требует гораздо меньших затрат энергии за счет использования широкого спектра солнечной энергии, включая ультрафиолетовый, видимый и даже ближний инфракрасный диапазоны света [1, 3].

## III. ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРЫ КАК ЗЕЛЕНАЯ ПЛАТФОРМА СИНТЕЗА

Глубокие эвтектические растворители рассматриваются как перспективная альтернатива ионным жидкостям, способная преодолеть ряд ограничений последних, включая высокую стоимость и сложность синтеза. ГЭР представляют собой системы, образованные донором и акцептором водородной связи (ДВС/АВС), взаимодействие которых приводит к существенному снижению температуры плавления смеси по сравнению с индивидуальными компонентами [5]. Типичные системы на основе хлорида холина (ChCl) с мочевиной, этиленгликолем, глицерином и органическими кислотами (reline, ethaline, glyceline и др.) характеризуются низким давлением насыщенного пара, высокой ионной силой и настраиваемой полярностью, оставаясь при этом менее токсичными и более биоразлагаемыми, чем многие ионные жидкости [6]. Для электрохимического синтеза наноматериалов решающее значение имеют низкое поверхностное натяжение ГЭР (снижение барьера зародышеобразования), широкое

электрохимическое окно и способность компонентов одновременно выступать растворителем, комплексообразователем и в ряде случаев восстановителем либо структурообразующим агентом.

#### *А. Особенности нуклеации и роста наноструктур в ГЭР*

Высокая вязкость и ионная организованность ГЭР смещают кинетику осаждения в область диффузионно-лимитированного роста, обеспечивая высокую плотность центров нуклеации и подавление агрегации наночастиц [7]. Снижение межфазной энергии твёрдое тело–жидкость и специфическая адсорбция компонентов ГЭР на отдельных кристаллографических плоскостях позволяют реализовать тонкий морфологический контроль без внешних ПАВ — это показано на примере благородных металлов (Au, Ag, Pt, Pd), переходных металлов и оксидов. Авторы работ [8–9] связывают формирование сложных морфологий (наноцветы, вогнутые полиэдры, нанотрубки, нанобамбук) с совокупным влиянием состава ГЭР, температуры, перенапряжения и параметров импульсного потенциала.

#### *В. Электрохимический синтез наноструктур ZnO в ГЭР*

В системе (ChCl:мочевина) с добавкой ацетата цинка установлено, что анодное растворение цинковых полос в режиме постоянного тока при плотностях 15–50 мА/см<sup>2</sup> позволяет получать нанодispersный порошок ZnO с гексагональной структурой вюрцита и размером частиц порядка 15–31 нм после мягкого отжига [10]. Эмульсионные и микроэмульсионные ГЭР-системы на основе ethaline/oxaline с добавлением анилина обеспечивают электроосаждение нанокомпозита ZnO–полиафинидин/полианилин, где сферические частицы ZnO диаметром ~27–52 нм равномерно распределены в проводящей матрице, что улучшает диспергируемость и фотокаталитические свойства материала.

#### *С. Влияние состава и структуры ГЭР на морфологию и дефектность ZnO*

Сравнение reline (ChCl:мочевина) и ethaline (ChCl:этиленгликоль), проведённое на ряде металлических и оксидных систем, показывает, что более вязкий и сильнее комплексообразующий reline способствует формированию мелкодисперсных частиц с повышенной концентрацией поверхностных дефектов и богатой морфологией.

Менее вязкий ethaline даёт, как правило, более крупные кристаллиты и морфологии, чувствительные к величине перенапряжения и температуре, что продемонстрировано на примере Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO и TiO<sub>2</sub>. Для ZnO это означает возможность управлять одновременно размером зёрен, оголёнными плоскостями и плотностью кислородных вакансий, которые определяют сорбцию органических молекул и генерацию активных радикалов при фотокатализе [11].

### **IV. ПЕРЕХОД К КОМПОЗИТАМ ZnO/Ag: КОНЦЕПЦИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ И ПОВЕРХНОСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ**

В работах демонстрируются широкие возможности ГЭР для электрохимического синтеза наноструктур серебра и Ag-содержащих композитов (Ag-наночастиц в системе ChCl–глицерин, ChCl–мочевина–глицерин, электродекорирование TiO<sub>2</sub>-нанотрубок и порошков). В

частности, в системах ChCl:глицерин и ChCl:мочевина:глицерин показано, что варьируя режимы импульсного тока и добавки ПАВ, можно получать Ag-наночастицы размером порядка 10–60 нм с узким распределением и высокой однородностью осаждения на оксидных подложках и углеродных носителях. На примере композита Ag/TiO<sub>2</sub>, синтезированного в ChCl:этиленгликоль методом импульсного осаждения, продемонстрировано формирование полосы локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) в области 400–650 нм и существенный рост фотокаталитической активности при деградации метилового оранжевого под видимым светом [12].

#### *А. Стратегии формирования ZnO/Ag в среде ГЭР*

Следует отметить две ключевые стратегии переноса электрохимии Ag в ГЭР на систему ZnO/Ag: (1) объёмное легирование (соосаждение Zn и Ag с последующей контролируемой оксидацией до ZnO:Ag) и (2) поверхностное осаждение наночастиц Ag на предварительно синтезированный ZnO. В первом случае перспективны DES-электролиты типа ChCl:мочевина с растворёнными солями Zn<sup>2+</sup> и Ag<sup>+</sup>, где подбор потенциала/плотности тока и температуры, по аналогии с Cu-Ag и Pd-Ag системами, позволяет управлять составом и распределением серебра в объёме оксидной матрицы. Во втором случае нанопорошок ZnO, полученный анодным растворением цинка в ChCl:мочевина, может служить дисперсной подложкой для импульсного осаждения Ag-наночастиц из того же или другого ГЭР, что, как показано на примере Ag/TiO<sub>2</sub>, обеспечивает однородное покрытие частиц оксида наночастицами серебра размером 10–35 нм и формирование выраженного ППП в видимой области [11–12].

#### *В. Получение поверхностного плазмонного резонанса и расширение спектрального отклика*

Результаты по Ag-модифицированным TiO<sub>2</sub> показывают, что электродекорирование оксидных наночастиц серебром в ГЭР сопровождается появлением широкой полосы локального поверхностного плазмонного резонанса, положение и ширина которой зависят от размера, формы и плотности наночастиц Ag [12]. Аналогичное поведение ожидается для ZnO/Ag: оптимальный размер частиц серебра (порядка 10–40 нм) и их дисперсное распределение по поверхности ZnO должны обеспечить перекрытие плазмонной полосы с зонным переходом ZnO, усиливая поглощение в видимой области и эффективное разделение зарядов на границе металл/полупроводник. ГЭР в этом случае играет двойную роль — обеспечивает контролируемый рост наночастиц Ag без агрегации и стабилизирует интерфейс за счёт специфической адсорбции молекул H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, что является важным фактором сохранения ППП-характеристик при многоцикловом каталитическом использовании.

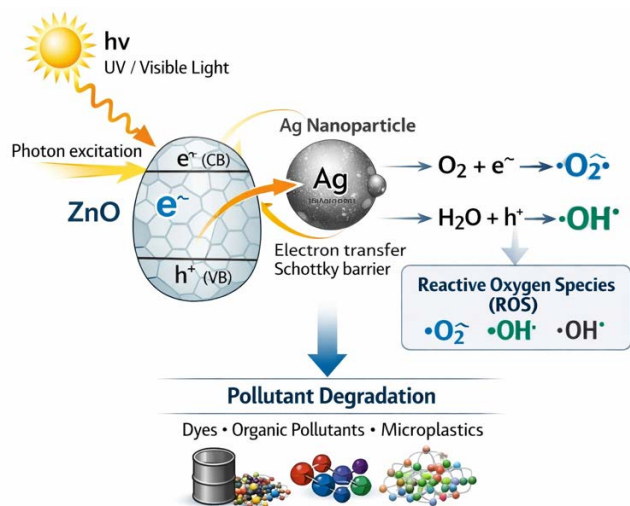


Рис. 1. Механизм фотокатализа в системе ZnO/Ag

На рис. 1 представлен механизм фотокатализа в системе ZnO/Ag. При облучении светом в ZnO генерируются электро-дырочные пары. Электроны переносятся на Ag-наночастицы, где формируется барьер Шоттки, препятствующий их рекомбинации. Одновременно плазмонный эффект расширяет спектральный отклик в видимой области. Электроны и дырки участвуют в образовании активных кислородных радикалов, обеспечивающих разложение органических загрязнителей.

### С. Роль ГЭР в формировании интерфейса ZnO/Ag и подавлении рекомбинации

Широкое электрохимическое окно и высокая ионная сила ГЭР способствуют формированию чистых интерфейсов металл/оксид без посторонних органических стабилизаторов, которые в традиционных водно-органических средах часто выступают рекомбинационными центрами. На границе оксид/Ag реализуется выраженный шоттки-барьер, облегчающий сток фотогенерированных электронов в серебро и подавляющий их рекомбинацию с дырками в валентной зоне, что подробно показано на примере систем Pd, Pt и Ag в ChCl-содержащих ГЭР и Ag/TiO<sub>2</sub>-композиата. Медленный диффузионный транспорт в вязких ГЭР способствует формированию более однородных по толщине и составу оболочек Ag на частицах оксидов, что стабилизирует каталитические характеристики во времени; подобный эффект описан для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> и Ag-декорированных наносистем.

## V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги, можно отметить, что глубокие эвтектические растворы обладают уникальными свойствами, которые позволяют получать различные наноматериалы с определенными морфологическими и размерными характеристиками и при этом одновременно являются экологически безопасными веществами.

ГЭР на основе хлорида холина (reline, ethaline) позволяют синтезировать ZnO с частицами 15–52 нм и Ag-наночастицами 10–60 нм, регулируя параметры электролиза (плотность тока, температура, импульсный

режим). Композиты ZnO/Ag демонстрируют потенциал для усиления фотокатализа за счет поверхностного плазмонного резонанса в видимой области и эффективного разделения зарядов на интерфейсе.

Методы в ГЭР открывают путь к масштабируемому производству экологичных катализаторов для деградации загрязнителей водных сред, превосходя традиционные растворители по безопасности и стоимости. Несмотря на значительные преимущества ГЭР, их использование связано с рядом ограничений, включая повышенную вязкость среды, что замедляет массоперенос, а также ограниченную растворимость некоторых солей металлов. Дальнейшие исследования должны быть направлены на оптимизацию состава ГЭР и параметров электроосаждения.

Перспективным направлением дальнейших исследований является разработка иерархических структур ZnO/Ag с контролируемой морфологией, а также использование подобных систем для фотокаталитического разрушения микропластика и других стойких органических загрязнителей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Абрашова Е.В., Аникина М.А., Бобков А.А. и др. Наночастицы, наносистемы и их применение. Каталитические наносистемы. Санкт-Петербург: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2022. 220 с.
- [2] Балабанов С.В., Безверхний В.П., Бобков А.А. и др. Наночастицы, наносистемы и их применение. Перспективные фотоактивные системы для солнечной энергетики. Санкт-Петербург: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2024. 233 с.
- [3] Радайкин Д.Г., Мошников В.А. Структуры для фотокатализа на основе ZnO с наночастицами Ag // Конденсированные среды и межфазные границы. 2025. Т. 27, № 2. С. 293–301. DOI: 10.17308/kcmf.2025.27/12806.
- [4] Nalimova S.S., Shomakhov Z.V., Kozodaev D.A. et al. VOC Gas Sensors Based on Zinc Stannate Nanoparticles Decorated with Silver // Nanomaterials. 2024. Vol. 14, № 24. P. 1993. DOI 10.3390/nano14241993. EDN OKOFUW.
- [5] Andruch V. Deep eutectic solvents vs ionic liquids: similarities and differences // Microchemical Journal. 2020. Vol. 159. P. 105539.
- [6] Xu P., Zheng G.W., Zong M.H., Li N., Lou W.Y. Recent progress on deep eutectic solvents in biocatalysis // Bioresource and Bioprocessing. 2017. Vol. 4. P. 34.
- [7] Hammond O.S., Mudring A.-V. Ionic liquids and deep eutectics as a transformative platform for the synthesis of nanomaterials // Chemical Communications. 2022. Vol. 58. P. 3865–3892.
- [8] Trang N.T.K., Phuong T.D.V., Nguyet N.T. et al. Deep eutectic solvent-assisted synthesis of gold nanoflowers supported on glassy carbon electrode for DNA sensor application // Current Applied Physics. 2024. Vol. 63. P. 32–40.
- [9] Wei L., Fan Y.-J., Wang H.-H., Tian N., Zhou Z.-Y., Sun S.-G. Electrochemically shape-controlled synthesis in deep eutectic solvents of Pt nanoflowers with enhanced activity for ethanol oxidation // Electrochimica Acta. 2012. Vol. 76. P. 468–474.
- [10] Costovici S., Petica A., Dumitru C. S., Cojocaru A., Anicai L. Electrochemical synthesis of ZnO nanopowder involving choline chloride-based ionic liquids // Chemical Engineering Transactions. 2014. Vol. 41. P. 343–348.
- [11] Brandão A.T.S.C., State S. Electrochemical synthesis of nanomaterials using deep eutectic solvents: a comprehensive review // Nanomaterials. 2025. Vol. 16, № 1. P. 15. DOI: 10.3390/nano16010015.
- [12] Petcu I.-C., Negrea R., Brandão A.T.S.C. et al. Pulsed reverse electrochemical synthesis of Ag–TiO<sub>2</sub> composites from deep eutectic solvents: photocatalytic and antibacterial behaviour // Applied Surface Science Advances. 2025. Vol. 27. P. 100749.