

УДК 549.516.22

DOI <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2023.eco.2-47.34>

СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ, МЕТОДИ СИНТЕЗУ ЦИНКУ (II) ОКСИДУ – ПЕРСПЕКТИВНОГО ЕКОЛОГІЧНОГО КАТАЛІЗАТОРА. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Феденко Ю.М.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
пр. Перемоги, 37, 03056, м. Київ
fedenkoyura@ukr.net

Розглянуто основні властивості алотропної форми цинку (II) оксиду – «вюрциту» – перспективного каталізатора для використання в галузі екологічного каталізу. Згідно з літературними джерелами (як вітчизняними, так і закордонними) цинку (II) оксид переважно отримується у вигляді кристалічної форми правильної гексагональної сингонії, що отримала назву «вюрцит». За допомогою передового аналітичного обладнання та з використанням різноманітних методів досліджень вивчено та охарактеризовано ряд властивостей отриманої «вюрцитної» модифікації цинку (II) оксиду: оптичних, механічних та інших. Розглянуті властивості дають змогу використовувати «вюрцитну» модифікацію цинку (II) оксиду в якості високоєфективного каталізатора, який володіє високою стабільністю та ефективністю при видаленні поліюантів різного походження, а відтак і різної природи, які переважно утворюються на виробництвах, що спеціалізуються на використанні водних розчинів барвників або відходами діяльності яких є стічні води, забруднені барвниками. Дослідження та розуміння основних фізичних властивостей ZnO є важливими з багатьох причин. Наприклад, вони корисні для раціонального проектування функціональних пристроїв та для розвитку їх потенціалу в якості будівельних блоків для майбутніх нанорозмірних пристроїв. Відсутність експериментальних досліджень наноструктур ZnO, в основному, пояснюється деякими проблемами, що виникають при застосуванні методів характеристики нанорозмірного матеріалу, таких як маніпуляція зразком, вирівнювання та захоплення для досягнення бажаних граничних умов, і застосування та вимірювання сили і зміщення з дуже високою роздільною здатністю. Завдяки електричним властивостям ZnO представляє велику привабливість для оптоелектронних та електронних пристроїв. Оптичні властивості наноструктур ZnO пов'язані як із внутрішніми, так і з зовнішніми ефектами. Внутрішні оптичні переходи відбуваються між електронами в зоні провідності та дірками в валентній зоні, включаючи екситонні ефекти внаслідок кулонівської взаємодії. Цинку (II) оксид «вюрцитного» типу отримують за допомогою ряду методів синтезу: кульове розмелювання, гідротермальний метод, золь-гель синтез, які дають змогу варіювати не лише розміром отримуваних частинок, але й передбачати багато їх фізичних властивостей, як, наприклад: механічна міцність, термостійкість і т.п. *Ключові слова:* вюрцит, нанорозмірний матеріал, наноструктура, модуль Юнга, електричний транспорт, випромінювання.

Structure, properties, methods of synthesis zinc (II) oxide, a promising ecological catalyst. Literature review. Fedenko Yu.

The basic properties of the allotropic form of zinc (II) oxide, wurtzite, a promising catalyst for use in the field of environmental catalysis, are considered. According to the literature (both domestic and foreign), zinc (II) oxide is mainly obtained in the form of a crystal form of regular hexagonal syngonies, called wurtzite. With the help of advanced analytical equipment and using various research methods, a number of properties of the obtained wurtzite modification of zinc (II) oxide have been studied and characterized: optical, mechanical, and other. The properties considered make it possible to use the “wurtzite” modification of zinc (II) oxide as a highly efficient catalyst with high stability and efficiency in the removal of pollutants of different origin and, therefore, different nature, which are mainly formed in industries specializing in the use of aqueous solutions of dyes or whose waste products are wastewater contaminated with dyes. Researching and understanding the basic physical properties of ZnO is important for many reasons. For example, they are useful for the rational design of functional devices and for developing their potential as building blocks for future nanoscale devices. The lack of experimental studies on ZnO nanostructures is mainly due to some of the challenges encountered in applying nanoscale material characterization techniques, such as sample manipulation, alignment and gripping to achieve the desired boundary conditions, and applying and measuring force and displacement with very high resolution. Due to its electrical properties, ZnO is of great appeal for optoelectronic and electronic devices. The optical properties of ZnO nanostructures are related to both internal and external effects. Internal optical transitions occur between electrons in the conduction band and holes in the valence band, including excitonic effects due to Coulomb interaction. Zinc (II) oxide of the «wurtzite» type is obtained by a number of synthesis methods: ball milling, hydrothermal method, sol-gel synthesis, which allow to vary not only the size of the obtained particles, but also to predict many of their physical properties, such as mechanical strength, heat resistance, etc. *Key words:* wurtzite, nanoscale material, nanostructure, Young's modulus, electric transport, radiation.

Вступ. При вивченні каталітичних процесів значна увага дослідників приділяється використанню фотокаталізаторів – наноструктурованих напівпровідників для видалення органічних та неорганічних речовин із водних та газових систем у процесах екологічного каталізу, очищення води тощо.

Оксид цинку, як фотокаталізатор, останнім часом привертає до себе значну увагу завдяки високій каталітичній стабільності, економічній ефективності, а також можливості проведення каталітичних процесів за умов навколишнього середовища.

Однією з важливих проблем сьогодення є очищення води від забрудників різної природи, в тому числі від азобарвників, які добре розчинні у воді, а тому важко видаляються з неї. Ці барвники можуть призводити до серйозних екологічних проблем, через їх високу стійкість в умовах навколишнього середовища, а також канцерогенну та мутагенну дію.

Тому розробка фотокаталізатора на основі оксиду цинку є одним із можливих шляхів вирішення проблеми забруднення води барвниками з використанням нового і перспективного методу фотокаталізу.

В сучасній літературі описано чимало методів отримання оксиду цинку, серед яких: гідротермальний синтез, золь-гель метод, метод хімічного осадження тощо. Незважаючи на різноманіття методів отримання наноструктур, існує нагальна потреба у використанні такого методу синтезу, який не тільки гарантує одержання фотокаталізатора із заданими фізико-хімічними властивостями, але й буде дешевим і простим у реалізації.

Кристалічна структура цинку (II) оксиду. Цинку (II) оксид (ZnO) – напівпровідник напівпровідникової групи II–VI. Він має кристалічну структуру вюрциту (гексагональна симетрія), цинкових сумішей або кам'яної солі (кубічна симетрія). Однак, кристали ZnO найчастіше стабілізуються в структурі вюрциту у вигляді гексагональної елементарної комірки (просторова група $R\bar{3}m$). Кристали виявляють фазу кам'яної солі лише при високих тисках.

Структуру ZnO типу «вюрцит» можна вважати складеною з двох взаємопроникаючих гексагональних, щільно упакованих (hcp) підґраток катіона (Zn) та аніона (O), зміщених довжиною катіонно-аніонного зв'язку в напрямку c . Константи ґратки гексагональної елементарної комірки ZnO становлять: $a = 3,2500 \text{ \AA}$, $c = 5,2060 \text{ \AA}$ при 300 K.

Співвідношення c/a для ZnO дорівнює 1,60, що наближається до співвідношення 1,633 ідеальної шестикутної щільно упакованої структури. Кожна гексагональна щільна упаковка (hcp) складається з одного типу атома, переміщеного відносно один одного вздовж потрійної осі c на величину $u = 3/8 = 0,375$ у дробових координатах (параметр u визначається як довжина зв'язку, паралельного осі c , в одиницях c або відстані найближчого сусіда b , розділеної c). α і β – кут зв'язку 109,070.

У такій структурі кожен аніон оточений чотирма катіонами на куті тетраедра і навпаки. Зв'язки в цих матеріалах зазвичай є (sp^3) ковалентними (тетраедричними), але деякі іонні характеристики також були знайдені в цьому матеріалі. У справжньому кристалі ZnO структура вюрциту відхиляється від ідеального розташування, змінюючи співвідношення c/a або значення u . Відхилення від ідеального кристалу вюрциту, ймовірно, зумовлене стійкістю ґратки та іонністю.

Точкові дефекти, такі як антипозиції цинку, вакансії кисню та розширені дефекти, такі як дис-

локації різьблення, також збільшують константу ґратки в гетеро-епітаксійних шарах кристалу ZnO, але незначною мірою.

Існує висока залежність між коефіцієнтом c/a та параметром u , оскільки, коли коефіцієнт c/a зменшується, параметр u збільшується таким чином, що ці чотири тетраедричні відстані залишаються майже постійними через спотворення тетраедричних кутів внаслідок далеких полярних взаємодій.

Фізичні властивості цинку (II) оксиду типу «вюрцит». Дослідження та розуміння основних фізичних властивостей ZnO є важливими з багатьох причин. Наприклад, вони корисні для раціонального проектування функціональних пристроїв та для розвитку їх потенціалу в якості будівельних блоків для майбутніх нанорозмірних пристроїв. Варто зазначити, що в цих значеннях все ще існує певна невизначеність. Наприклад, у кількох звітах згадуються фізичні властивості лише типу ZnO, а отже, рухливість отвору та ефективна маса все ще обговорюються [1, 2]. Крім того, оскільки розмір напівпровідникових матеріалів безперервно зменшується до нанометра або навіть меншого масштабу, деякі їх фізичні властивості зазнають змін, відомих як «ефекти квантових розмірів». Квантове обмеження збільшує ширину забороненої зони нанодоту ZnO, що було підтверджено вимірами фотолюмінесценції [3, 4].

Механічні властивості цинку (II) оксиду типу «вюрцит». Безпосереднє вимірювання механічних властивостей окремих наноструктур ZnO є справді складним завданням. Тому експериментальних досліджень механічних властивостей наноструктур ZnO дуже мало. Насправді відсутність експериментальних досліджень наноструктур ZnO, в основному, пояснюється деякими проблемами, що виникають при застосуванні методів характеристики нанорозмірного матеріалу, таких як маніпуляція зразком, вирівнювання та захоплення для досягнення бажаних граничних умов, і застосування та вимірювання сили і зміщення з дуже високою роздільною здатністю [6]. Згідно з даними таблиці 1, ZnO – відносно м'який матеріал, твердістю 5 ГПа при глибині проникнення пластику 300 нм (для орієнтованої на осі c маси ZnO). Деякі дослідники випробували різні методики для вимірювання модуля Юнга наноструктур ZnO. На основі резонансного збудження, викликаного електричним полем, характеризували модуль вигину нанопоясів ZnO за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ) [7]. У цьому методі було виготовлено спеціальний тримач зразка ТЕМ для подачі коливального електричного поля між нанопоясом ZnO та нерухомим електродом. Це електричне поле приводило в дію вібрацію нанопояса, і резонансні коливання були досягнуті шляхом налаштування частоти руху. Дотримуючись класичної теорії пружності, був розрахований модуль вигину, який виявився рівним 50 ГПа.

Крім того, експерименти на основі атомного силового мікроскопа (АСМ) є популярними методами механічної характеристики наноструктур ZnO. Оскільки жорсткість наконечника АСМ дуже мала, роздільна здатність вимірювання сили дуже висока (нано-ньютони). У цій техніці для згинання нанодроти ZnO використовували дуже м'яку пружину (наприклад, консольну балку). Дослідники використовували цю методику для вимірювання модуля Юнга нанодротів ZnO [8, 9]. Вони повідомили про різні значення модуля Юнга 29 ± 8 та 97 ± 18 ГПа. У масовому масштабі модуль Юнга цинку (II) оксиду в напрямку [0001] становить 140 ГПа [10], що значно перевищує значення модуля, наведене для наноструктур ZnO.

Електричні властивості цинку (II) оксиду типу «вюрцит». Завдяки електричним властивостям ZnO представляє велику привабливість для оптоелектронних та електронних пристроїв. Наприклад, пристрій, виготовлений з матеріалу ZnO, має високу напругу пробою, менший рівень шуму і може працювати за більш високих температур із великою робочою потужністю. Фонова концентрація носія ZnO зазвичай становить 10^{16} см^{-3} , а ефективна електронна маса ZnO становить $0,24 m_0$ (m_0 – маса вільних електронів), тоді як ефективна маса дірки – $0,59 m_0$ [5]. Крім того, дослідження електричного транспорту після конфігурування окремих нанодротів ZnO як польових транзисторів підтверджують, що вирощені нанодроти ZnO демонструють поведінку n-типу [11]. Зазвичай рухливість польових ефектів вирощених нанодротів становить 20–100 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [12]. Пізніше вчені повідомили про рухливість електрона 1000 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ після покриття нанодротів шаром пасивації поліімиду для зменшення розсіювання та захоплення електронів на поверхні. Нещодавно було виявлено, що після покриття ZnO нанодріт з шаром SiO_2 , за яким слідує Si_3N_4 для пасивації поверхневих станів, рухливість нанодротів ZnO може бути значно збільшена до рівня понад 4000 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [13]. Ці результати вказують на те, що пристрої на основі наноструктур ZnO мають винятковий потенціал для застосування у високошвидкісній електроніці.

Оптичні властивості цинку (II) оксиду типу «вюрцит». Оптичні властивості наноструктур ZnO були широко вивчені через їх перспективний потенціал в оптоелектроніці. Оптичні властивості наноструктур ZnO пов'язані як із внутрішніми, так і з зовнішніми ефектами. Внутрішні оптичні переходи відбуваються між електронами в зоні провідності та дірками в валентній зоні, включаючи екситонні ефекти внаслідок кулонівської взаємодії. Зовнішні властивості пов'язані з добавками або дефектами, які, як правило, створюють дискретні електронні стани в зазорі, і, отже, впливають як на процеси оптичного поглинання, так і на випромінювання. ZnO, як правило, утворюється як напівпровідниковий матеріал n-типу, в якому електрична провідність

обумовлена надлишком цинку, імовірно, інтерстиціально всередині решітки та вакансіями кисню [14]. Зовнішні дефекти, такі як водень, частіше включаються як дрібні донори [15]. Загалом, ZnO – широкий напівпровідниковий смуговий діапазон (3,4 eV), що робить його потенційно корисним для ефективних УФ-лазерних діодів та низьких порогів потужності для накачування при кімнатній температурі. Це також один з перспективних матеріалів для пристроїв з високою температурою та високою потужністю. Високотемпературна операція вимагає широкого діапазону заборонених зон, щоб внутрішня концентрація носія залишалася. Робота з великою потужністю є привабливою для напівпровідників із широкими смугами через більші поля пробою.

Експериментально широко повідомлялося про спектри фотолюмінесценції (ФЛ) наноструктур ZnO. Спектр ФЛ кімнатної температури ZnO, як правило, складається із близької смуги випромінювання ультрафіолету (380 нм) через перехід від смуги до смуги та зелено-жовтої смуги випромінювання, пов'язаної з вакансією кисню [16]. Крім того, також повідомлялося про червону смугу викидів, і це було пов'язано з вакансіями подвійно іонізованого кисню [17]. Повідомлялося, що інтенсивність зелених викидів ZnO збільшується із зменшенням діаметра нанопроволок. Це свідчило про те, що рівень дефекту був вищим у тонших нанопроволок через збільшення відношення поверхні до об'єму. Постійне зменшення діаметра нанопроволоки ZnO призводить до ефекту квантового розміру, який проявляється у синьому зсуві випромінювання крайової смуги в спектрах фотолюмінесценції [18].

Крім того, найважливішою перевагою наноструктур ZnO є висока енергія зв'язку екситону (60 меВ), яка в 2,4 рази перевищує ефективну теплову енергію (25 меВ) при кімнатній температурі, що призводить до ефективного екситонного випромінювання при кімнатній температурі. Це один з ключових параметрів, за яким ZnO проявляє генерацію генерації при кімнатній температурі. Додатковими перевагами нанопроволочних лазерів ZnO є те, що екситонна рекомбінація знижує поріг генерації, а квантове обмеження дає значну щільність станів на краях смуги і підвищує радіаційну ефективність. Більше того, завдяки своїй майже циліндричній геометрії та великому показнику заломлення ($\sim 2,0$), наноструктури ZnO є природним кандидатом для оптичних хвилеводів [19].

Виготовлення нанорозмірного цинку (II) оксиду. Існує два основних методи, що використовуються при синтезі та виробництві наноструктур ZnO. Ці прийоми називаються зверху вниз і знизу вгору. Техніка зверху вниз відноситься до технології виготовлення, за допомогою якої об'єкт створюється обережним видаленням шматочків більшого об'єкта, по суті вирізаючи бажаний об'єкт. У цій техніці її починають з сипучого матеріалу, а потім розбива-

ють на менші шматки, використовуючи механічну, хімічну або іншу форму енергії. Підхід зверху вниз часто використовує традиційні методи майстерні або мікровиробництва, де інструменти, що контролюються зовні, використовуються для різання, фрезерування та формування матеріалів у бажану форму та порядок. Ключовою перевагою спадного підходу є те, що деталі формуються за зразком і збираються на місці, тому збірка не потрібна. Підхід знизу вгору, або його іноді називають підходом до самозбирання, використовував хімічні або фізичні сили, що діють на наномасштабі, для збирання основних одиниць у більші структури. На відміну від техніки зверху вниз, техніка знизу починається з невеликих конструкцій і закінчується великими одиницями.

Кульове розмелювання. Техніка кульового фрезерування є прикладом технологій зверху вниз, і вона застосовується для отримання нанокомпозитів та встановлення основних параметрів механохімічної реакції та процесу механічного легування. Вона також може бути використана для отримання сплавів, які в кінцевому рахунку є більш корисними, ніж окремі елементи, оскільки композитні сплави більш однорідні, ніж метали, менш їдкі, мають вищі температури плавлення та твердість. Насправді техніка кульового фрезерування є більш екологічно безпечною, ніж сучасний спосіб хімічного синтезу, утворюючи набагато менше хімічних відходів. З іншого боку, наночастинки ZnO, отримані шляхом стирання, мають досить широкий розподіл за розмірами та різноманітну форму або геометрію частинок. Крім того, вони можуть містити значну кількість домішок з розмельного середовища та дефекти, що виникають в результаті подрібнення.

Синтез із розчинів. Синтез на основі розчинів (SBC) визначається будь-якою хімічною реакцією, яка вимагає рідини. Як загальний метод синтезу, SBC має життєво важливе значення для виробництва різноманітних матеріалів, які часто важко виготовити за

допомогою інших методів. Як правило, методології, що базуються на рішеннях, мають низьку вартість, а також забезпечують контрольні матеріали з високим виходом та однорідністю. Однак ріст ускладнюється, і під час реакції утворюється багато дефектів. Найважливішими та найпоширенішими методами синтезу ZnO є гідротермальний та золь-гель синтез, обидва вони будуть розглянуті нижче.

Золь-гель синтез. Техніка золь-гель є давно встановленим промисловим процесом отримання колоїдних наночастинок з рідкої фази, який отримав подальший розвиток в останні роки для виробництва вдосконалених наноматеріалів та покриттів. Золь-гелеві процеси добре пристосовані для синтезу наночастинок оксиду та композитних нанопорошків. Основними перевагами золь-гелевих методів підготовки матеріалів є низька температура обробки, універсальність та гнучка технологія.

Гідротермальний синтез. Гідротермальний процес проводився для отримання кристалічних структур з 1970-х років. Як визначено, гідротермальний синтез є підмножиною сольвотермічного синтезу, який включає воду в підвищених умовах. Основний принцип полягає в тому, що дрібні кристали однорідно зароджуються і виростають із розчину при дії високих температур і тиску. Зазвичай використовується температура від 100 °C до 300 °C, а тиск перевищує 1 атм. Під час процесів зародження та росту вода є одночасно каталізатором і іноді твердотільним фазовим компонентом. В екстремальних умовах посудини для синтезу вода часто стає надкритичною, збільшуючи тим самим силу розчинення, дифузійність і масовий транспорт рідини за рахунок зменшення її в'язкості. Крім того, здатність регулювати тиск посудини забезпечує шлях до адаптації щільності кінцевого продукту. Порівняно з іншими методологіями, гідротермальний синтез є екологічно безпечним, недорогим і дозволяє зменшити вільні енергії для різних рівноваг [20, 21].

Література

1. Min B. Al₂O₃ coating of ZnO nanorods by atomic layer deposition. *Journal of Crystal Growth*. 2003. Vol. 252. № 4. P. 565–569.
2. Grasset F. Surface modification of zinc oxide nanoparticles by aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Alloys and Compounds*. 2003. Vol. 360. № 2. P. 298–311.
3. Kim J.H. Preparation of mono-dispersed mixed metal oxide micro hollow spheres by homogeneous precipitation in a micro precipitator. *Powder Technology*. 2005. Vol. 153. № 3. P. 166–175.
4. Wang J.M. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles assembled in one-dimensional order. *Inorganic Chemistry Communications*. 2003. Vol. 6. № 7. P. 877–881.
5. Hu X.L. Sonochemical and microwave-assisted synthesis of linked single-crystalline ZnO rods. *Materials Chemistry and Physics*. 2004. Vol. 88. № 2. P. 421–426.
6. Sato T. Structure and optical spectrum of ZnO nanoparticles produced in RF plasma. *Journal of Crystal Growth*. 2003. Vol. 255. № 3. P. 313–316.
7. Rataboul F. Synthesis and characterization of monodisperse zinc and zinc oxide nanoparticles from the organometallic precursor [Zn(C₆H₁₁)₂]. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2002. Vol. 643. № 1. P. 307–312.
8. Okuyama K. Preparation of nanoparticles via spray route. *Chemical Engineering Science*. 2003. Vol. 58. № 3. P. 537–547.
9. Mondelaers D. Synthesis of ZnO nanopowder via an aqueous acetate–citrate gelation method. *Materials Research Bulletin*. 2002. Vol. 37. № 5. P. 901–914.
10. Hong R.Y. Experimental investigation and particle dynamic simulation for synthesizing titania nanoparticles using diffusion flame. *Chemical Engineering Journal*. 2005. Vol. 108. № 3. P. 203–212.

11. Vamathevan V. Silver metallisation of titania particles: effects on photoactivity for the oxidation of organics. *Chemical Engineering Journal*. 2004. Vol. 298. № 2. P. 127–139.
12. Takagi M. Production of titania nanoparticles by using a new microreactor assembled with same axle dual pipe. *Chemical Engineering Journal*. 2004. Vol. 101. № 3. P. 269–276.
13. Park S.B. Photocatalytic activity of nanometer size ZnO particles prepared by spray pyrolysis. *Journal of Aerosol Science*. 1997. Vol. 28. № 1. P. 473–474.
14. Hamminga G.M. Real-time in situ ATR-FTIR analysis of the liquid phase hydrogenation of gamma-butyrolactone over Cu-ZnO catalysts: A mechanistic study by varying lactone ring size. *Chemical Engineering Science*. 2004. Vol. 59. № 22. P. 5479–5485.
15. Kitano M. Bénard convection ZnO/resin lacquer coating — a new approach to electrostatic dissipative coating. *Powder Technology*. 1997. Vol. 93. № 3. P. 267–273.
16. Wu R. Formation of tetrapod ZnO nanowhiskers and its optical properties. *Materials Research Bulletin*. 2004. Vol. 39. № 4. P. 637–645.
17. Zheng M.J. Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique. *Chemical Physics Letters*. 2002. Vol. 363. № 1. P. 123–128.
18. Xu J.Q. Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2000. Vol. 66. № 1. P. 277–279.
19. Lin H.M. Electrode effects on gas sensing properties of nanocrystalline zinc oxide. *Nanostructured Materials*. 1998. Vol. 10. № 3. P. 465–477.
20. Rezaei A. Investigation of the parameters affecting the morphology of zinc oxide (ZnO) nanoparticles synthesized by precipitation method. *Materials Today Chemistry*. 2022. Vol. 26. № 3. P. 278–286.
21. Khan M. Sol-gel synthesis of thorn-like ZnO nanoparticles endorsing mechanical stirring effect and their antimicrobial activities: Potential role as nano-antibiotics. *Scientific Reports*. 2016. № 6. P. 398–414.