

Анализ структурной эволюции порошков оксида цинка, полученных методом механического высокоэнергетического размола

© И.А. Аверин,¹ И.А. Пронин,^{1,2,¶} Н.Д. Якушова,¹ А.А. Карманов,¹ М.М. Сычев,^{3,4} С.В. Вихман,³
В.С. Левицкий,⁵ В.А. Мошников,^{1,2} Е.И. Тербунов⁶

¹ Пензенский государственный университет,
440026 Пенза, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),
197022 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034 Санкт-Петербург, Россия

⁵ ООО НТЦ ТПТ,
194064 Санкт-Петербург, Россия

⁶ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
19402 Санкт-Петербург, Россия

¶ e-mail: pronin_i90@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 22 декабря 2018 г.

Принято к публикации 25 марта 2019 г.

С использованием методов сканирующей электронной микроскопии, тепловой десорбции азота, спектроскопии комбинационного рассеяния инфракрасной фурье-спектроскопии исследованы порошки оксида цинка, изготовленные методом механического высокоэнергетического размола. Продемонстрирована их структурная эволюция, включающая уменьшение среднего размера кристаллитов, увеличение удельной площади поверхности, а также изменение числа и соотношения адсорбционных центров. Представлены данные о реконструкции поверхности порошков оксида цинка и множественных разрывах связей в приповерхностных областях, являющихся следствием длительного диспергирования.

Ключевые слова: оксид цинка, размол, аттриктор, ИК фурье-спектроскопия, КР-спектроскопия.

DOI: 10.21883/JTF.2019.09.48067.437-18

Введение

Сегодня ультрадисперсные порошки широкозонных полупроводниковых металлооксидов, таких как ZnO, TiO₂, In₂O₃, CeO₂ и др., находят применение в различных областях науки и техники [1,2]. Ярким представителем данной группы материалов является оксид цинка, высокая востребованность которого обусловлена уникальной комбинацией электрофизических, оптических и химических свойств, а также доступностью сырья и возможностью создания энергоэффективного и экологически приемлемого производства [3,4]. Он используется для создания нанолазеров, пьезоэлектрических наногенераторов, солнечных элементов, газовых сенсоров и других элементов и устройств наноэлектроники [5,6].

При этом значительный интерес представляет использование оксида цинка в фотокаталитических приложениях. В прошлом десятилетии наибольшее внимание среди полупроводниковых фотокатализаторов уделялось диоксиду титана, который благодаря низкой себестоимости и хорошей химической стабильности широкомасштабно изучался для целей фотодеградации органических соединений, например, насыщенных и ароматических углеводородов [7,8], пестицидов [9] и т.д. По сравнению

с оксидом титана оксид цинка является менее изученным материалом, однако в ряде работ [10–12] было показано, что ZnO, в том числе полученный с помощью диспергирования коммерческого порошка, демонстрирует более высокую эффективность и более широкий спектр поглощения солнечного излучения. В целом, несмотря на достаточную изученность процессов, протекающих при размолу порошков ZnO [13], их структурная эволюция исследована и проанализирована недостаточно, что определяет цель настоящей работы.

Методика эксперимента

В рамках механического высокоэнергетического размола, синтез ультрадисперсных порошков оксида цинка осуществлялся следующим образом (рис. 1). В стакан аттриктора (Union Process HD/01) помещался вал с лопастями цилиндрической формы из ZrO₂ и засыпались мелющие тела, в качестве которых использовались шарики оксида циркония диаметром 3 мм. После включения аттриктора на скорости перемешивания 50–100 rot/min в стакан засыпался коммерческий порошок ZnO (чда „Вектон“) до его равномерного распределения по всему

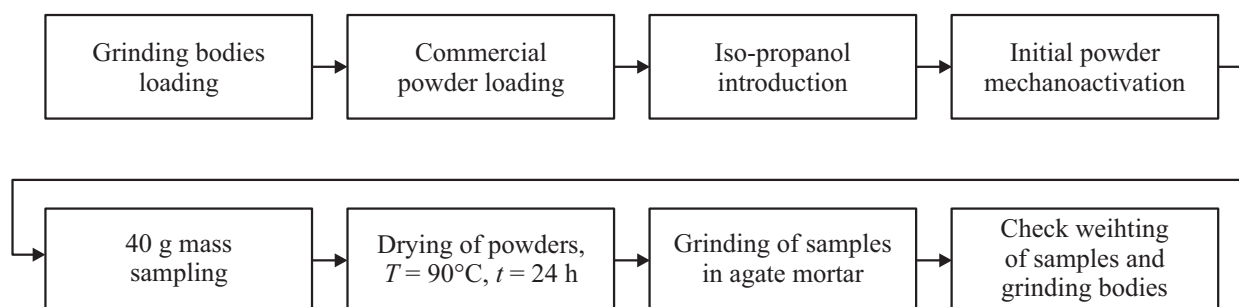


Рис. 1. Основные этапы получения ультрадисперсных порошков оксида цинка.

объему и изопропиловый спирт (чда) для проведения мокрого размола [14].

После закрытия крышки атритора скорость вращения вала постепенно увеличивалась до 400–500 rot/min. Измельчение проводилось во временном интервале 30 min–5 h. Отбор проб осуществлялся через каждые 30 min, при этом скорость вращения вала уменьшалась до 100 rot/min. С помощью дозатора жидкие пробы помещались в бюксы. Сушка порошков проводилась в лабораторном сушильном шкафу при температуре 70°C в течение 24 h. Затем образцы остужались до комнатной температуры и перетирались в агатовой ступке для устранения агломератов, возникших во время сушки.

Определение удельной площади поверхности ультрадисперсных порошков ZnO и среднего размера зерна проводилось при помощи метода тепловой десорбции азота на приборе „Сорби MS“ (Новосибирск, Россия).

ИК-спектры пропускания изготовленных порошков оксида цинка получены на ИК-фурье-спектрометре ФСМ 1201 (ООО „Инфраспек“, Россия). Образцы готовили в виде прессованных с бромидом калия таблеток при массовом соотношении ZnO:KBr 1:30.

Микроскопические изображения ультрадисперсных порошков ZnO были получены на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S3400N (Япония) в режиме вторичных электронов. Обработка и анализ изображений проводились с использованием графического редактора ImageJ. Каждый отдельный кристаллит выделялся замкнутым контурным изображением, после чего всем точкам внутри контура присваивался черный цвет, а точкам вне контура — белый. В результате такой обработки формировались черно-белые изображения, на которых черные области соответствовали частицам ZnO, после чего оценивалась их площадь и геометрические размеры.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов регистрировались на спектрометре LabRamHR800 в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре. Источником возбуждения являлась вторая гармоника Nd:YAG-лазера ($\lambda = 532$ nm), лазерный луч фокусировался на поверхности порошка в пятно диаметром 1–2 μ m.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, однозначным образом свидетельствуют о структурной эволюции порошков оксида цинка, подвергнутых механическому высокоэнергетическому размолу (рис. 2).

По результатам проведенного анализа микроскопических изображений порошков ZnO можно сделать следующие основные выводы. Во-первых, исходные порошки коммерческого оксида цинка преимущественно состоят из вытянутых гексагональных призм с основанием размером 150–250 nm, при этом наблюдается значительная дисперсия, следствием которой является наличие крупных элементов, превышающих по одному из линейных размеров 500 nm (рис. 2, a). Во-вторых, диспергирование в течение 30 и более минут приводит к изменению среднего размера кристаллитов, который по близкой к линейной зависимости уменьшается до 100–150 nm (рис. 2, d). В-третьих, существенно уменьшается разброс по размерам, что иллюстрирует представленная на рис. 3 диаграмма.

В целом экспериментальные данные, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, находятся в согласии с результатами измерений в рамках метода тепловой десорбции азота. В частности, для коммерческого порошка оксида цинка получена величина размера частиц 200 nm, а для образцов, измельченных в течение 1, 3 и 5 h она составляет 180, 140 и 110 nm соответственно. Измерения полной удельной поверхности по методу Брунауэра–Эметта–Теллера демонстрируют ее практически двукратное увеличение с 5.4 m²/gm (для исходного порошка) до 6.1, 7.6 и 10.0 m²/gm для образцов, диспергированных в течение 1, 3 и 5 h соответственно.

Использование инфракрасной фурье-спектроскопии для анализа структурной эволюции порошков оксида цинка позволяет получить важную информацию не только о качественном составе порошков ZnO, но и о состоянии приповерхностных областей кристаллитов (рис. 4).

Характерной особенностью анализируемых ИК-спектров является наличие существенного числа мод поглощения, отвечающих не только ультрадисперсному

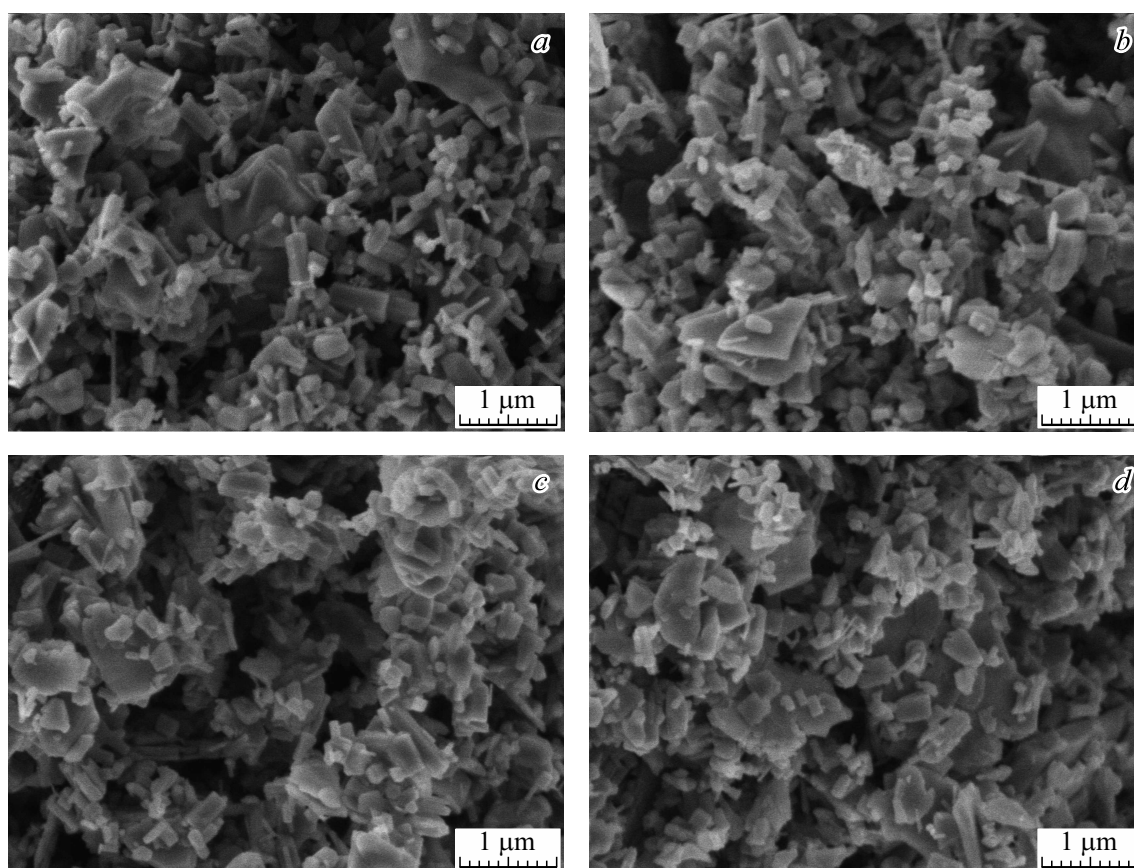


Рис. 2. Микроскопические изображения порошков ZnO: *a* — исходный коммерческий порошок, *b* — 1 h размола, *c* — 2 h размола, *d* — 3 h размола.

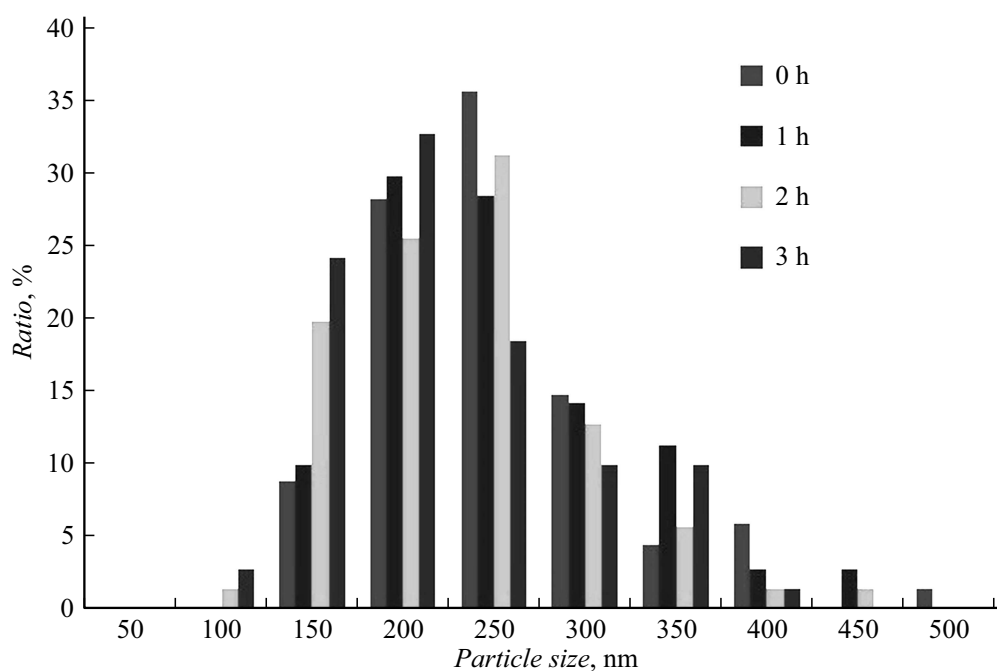


Рис. 3. Распределение размера частиц оксида цинка, полученных методом механического высокоэнергетического размола.

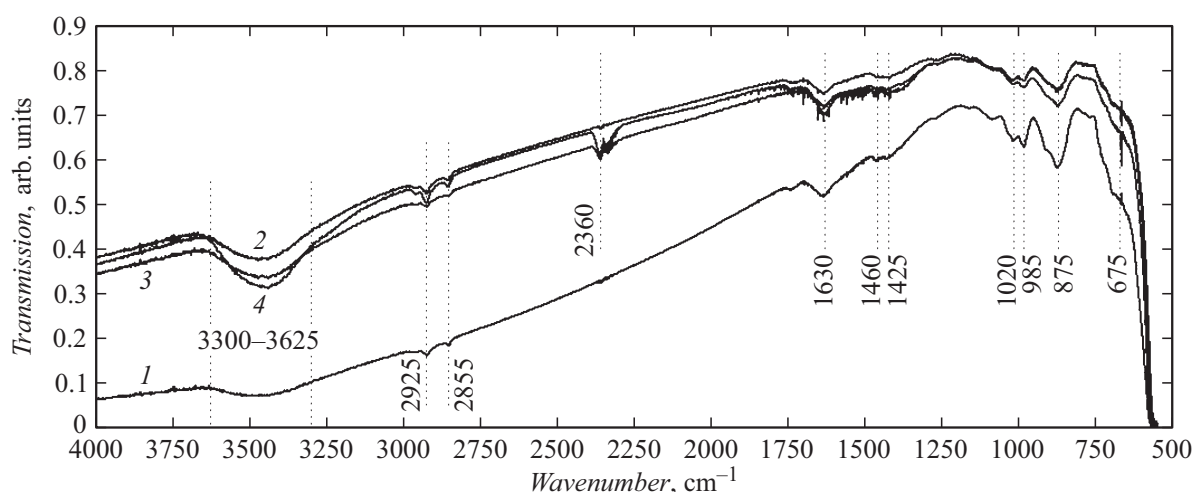


Рис. 4. ИК-спектры пропускания порошков ZnO при различном времени механического высокоэнергетического размола: 1 — исходный образец, 2 — 1 h размола, 3 — 3 h размола, 4 — 5 h размола.

порошку ZnO, но и органическим и неорганическим соединениям, адсорбированным на поверхности частиц порошка [15]. Так, широкая полоса поглощения $3300\text{--}3625\text{ cm}^{-1}$, характеризующая валентные колебания OH-групп, однозначно указывает на активное взаимодействие оксида цинка с атмосферной влагой. Малая интенсивность данной полосы у исходного образца и ее существенное увеличение у образцов, измельченных в течение 1, 3 и 5 h, связаны со структурной эволюцией ZnO, которая сопровождается не только уменьшением среднего размера частиц оксида цинка, но и изменением концентрации центров Льюиса и Бренстеда на их поверхности [16]. Бренстедовские основания и кислоты образуются в результате адсорбции воды или ее фрагментов на соответствующих апротонных центрах. Для оксида цинка они представлены гидроксильными группами трех типов — OH^- , OH^\bullet , OH^+ различной зарядности. Рост интенсивности пика поглощения при 2360 cm^{-1} , отвечающего валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ в молекуле CO_2 , для обработанных образцов также отвечает вышеуказанным процессам.

Характеристическими модами, соответствующими непосредственно ZnO, являются мода при 500 cm^{-1} и узкая полоса поглощения при 675 cm^{-1} , наблюдаемые при деформационных решеточных колебаниях связей $\text{Zn}=\text{O}$ [17,18]. Сильное смещение низкоэнергетической моды при 500 cm^{-1} (по сравнению с объемным кристаллом, для которого характерно ее положение около 450 cm^{-1}) может быть объяснено микродеформациями кристаллической решетки. Присутствие в ИК-спектрах полос и пиков поглощения при 2925, 2855, 1465, 1425 cm^{-1} отвечает остаткам изопропилового спирта (частично дегидрированного до ацетона), применяемого в процессе высокоэнергетического механического размола с учетом последующей мягкой сушки, в процессе которой полного удаления спирта не происходит. Так,

моды 2925 и 2855 cm^{-1} однозначно соответствуют валентным симметричным и ассиметричным колебаниям CH_2 -групп, а моды при 1465 и 1425 cm^{-1} характеризуют деформационные колебания $\text{R}-\text{O}-\text{H}$.

В ИК-спектрах исследуемых ультрадисперсных порошков ZnO также присутствуют линии поглощения при 875 , 985 , 1020 и 1630 cm^{-1} . Первая из них (875 cm^{-1}) отвечает колебанию карбонатной моды $\text{O}-\text{C}-\text{O}$, которая обычно наблюдается при спектроскопических измерениях вне вакуума [19]. Мода 1630 cm^{-1} соответствует деформационным колебаниям $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ и отвечает наличию в исследуемых образцах воды в несвязанном виде, которая не удаляется полностью в процессе сушки. Моды при 985 и 1020 cm^{-1} достоверно не идентифицируются, однако, наиболее вероятно, соответствуют колебаниям связей $\text{Zn}-\text{O}$ на поверхности, где катион Zn^{2+} является координационно ненасыщенным, а также многофононным колебаниям решетки ZnO [20]. Это согласуется с идеей множественных разрывов связей в приповерхностных областях, являющихся следствием длительного диспергирования.

Экспериментальные данные, полученные с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), дополняют и подтверждают результаты инфракрасной фурье-спектроскопии (рис. 5). В частности известно [21,22], что вюрцитная структура ZnO принадлежит к пространственной группе C_{6v}^4 и имеет примитивную ячейку, содержащую $n = 4$ атома (2 молекулярные единицы $\text{Zn}-\text{O}$). Такого рода структуре отвечает $3n = 12$ фононам, 3 из которых соответствуют акустическим модам ($1xLA$, $2xTA$) и $3n - 3 = 9$ оптическим модам ($3xLO$, $6xTO$). Теория групп предсказывает, что в Γ -точке зоны Бриллюэна оптические фононы имеют неприводимое представление: $\Gamma = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$. Моды A_1 и E_1 являются полярными и разделены на поперечные оптические (A_1TO и E_1TO) и продоль-

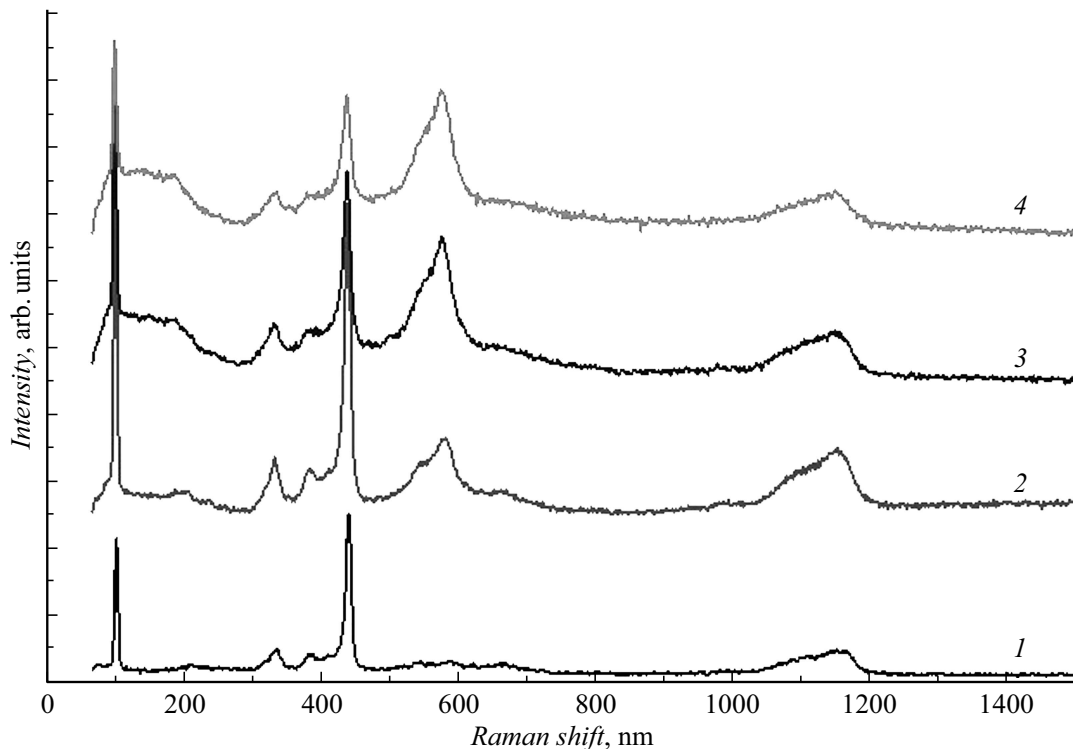


Рис. 5. КР-спектры порошков ZnO при различном времени механического высокоэнергетического размола: 1 — исходный образец, 2 — 1 h размола, 3 — 3 h размола, 4 — 5 h размола.

ные оптические ($A_1 LO$ и $E_1 LO$) компоненты. E_2 мода включает низкочастотную и высокочастотную составляющую (E_2^{low} и E_2^{high}), что отвечает колебаниями подрешеток Zn и O соответственно. Моды B_1 являются „молчащими“ и не активны при комбинационном рассеянии света. В целом на КР-спектрах порошков оксида цинка, полученных при различном времени диспергирования, можно выделить следующие моды: 1) с частотой $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$; 2) моду при $\sim 340 \text{ cm}^{-1}$, которую относят к разностному фону $E_2^{high} - E_2^{low}$; 3) при $\sim 435 \text{ cm}^{-1}$; 4) $E_1(LO)$ при $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$; 5) широкую полосу между 1060 и 1190 cm^{-1} , которую можно отнести к комбинации мод A_1 и E_2 .

Основное спектральное изменение, наблюдаемое в КР-спектрах исследуемых образцов, заключается в монотонном увеличении интенсивности $E_1(LO)$ моды (580 cm^{-1}) и появлении плеча в области $100\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$. Данное явление может быть объяснено микродеформациями кристаллической решетки, а также присутствием в материале примесей или точечных дефектов. Данный результат, по всей видимости, отвечает тому факту, что с ростом времени измельчения будет возрастать концентрация дефектов в оксиде цинка, а также наблюдаться множественные разрывы связей в приповерхностных областях, что подтверждается результатами исследования спектров распределения центров адсорбции (РЦА) [16].

Заключение

Таким образом, с использованием современных аналитических методов исследований показано, что механический высокоэнергетический размол коммерческих порошков оксида цинка позволяет получать однородные (с малой дисперсией по размеру кристаллитов) образцы, обладающие высокой удельной площадью поверхности ($10 \text{ m}^2/\text{gm}$ при размоле 5 h). Структурная эволюция порошков ZnO проявляется в реконструкции поверхности, которая сопровождается изменением числа и соотношения адсорбционных центров, а также образованием множества дефектов, в том числе за счет разрыва связей в приповерхностных областях. Полученные результаты могут представлять интерес при создании на основе такого рода порошков высокоэффективных фотокатализаторов, активных, в том числе в видимом диапазоне оптического излучения.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 16.897.2017/ПЧ), а также Стипендий и Гранта президента РФ (СП-84.2018.1, СП-3800.2018.1, МК-1882.2018.8).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Wang N., Li X., Wang Y., Hou Y., Zou X., Chen G. // *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62. N 21–22. P. 3691–3693. DOI: 10.1016/j.matlet.2008.04.052
- [2] Özgür U., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.J., Morkoç H. // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98. N 4. P. 1–103. DOI: 10.1063/1.1992666
- [3] Chin Boon Ong, Law Yong Ng, Abdul Wahab Mohammad // *Renewable and Sustainable Energy Review.* 2018. Vol. 81. P. 536–551. DOI: 10.1016/j.rser.2017.08.020
- [4] Dimitrov D.T., Nikolaev N.K., Papazova K.I., Krasteva L.K., Bojinova A.S., Peshkova T.V., Kaneva N.V., Pronin I.A., Averin I.A., Yakushova N.D., Karmanov A.A., Georgieva A.T., Moshnikov V.A. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 392. P. 95–108. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.08.049
- [5] Huang M., Mao S., Feick H., Yan H., Wu Y., Kind H., Weber E., Russo R., Yang P. // *Science.* 2001. Vol. 292. P. 1897–1899. DOI: 10.1126/science.1060367
- [6] Wang Z., Song J. // *Science.* 2006. Vol. 312. P. 242–246. DOI: 10.1126/science.1124005
- [7] Klare M., Scheen J., Vogelsang K., Jacobs H., Broekaert J.A. // *Chemosphere.* 2000. Vol. 41. P. 353–362. DOI: 10.1016/S0045-6535(99)00447-6
- [8] Cermenati L., Dondi D., Fagnoni M., Albini A. // *Tetrahedron.* 2003. Vol. 59. P. 6409–6414. DOI: 10.1016/S0040-4020(03)01092-5
- [9] Autin O., Hart J., Jarvis P., MacAdam J., Parsons S.A., Jefferson B. // *Water Res.* 2013. Vol. 47. P. 2041–2049. DOI: 10.1016/j.watres.2013.01.022
- [10] Qiu R., Zhang D., Mo Y., Song L., Brewer E., Huang X., Xiong Y. // *J. Hazard Mater.* 2008. Vol. 156. P. 80–85. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.114
- [11] Bhatia S., Verma N. // *Mater. Res. Bulletin.* 2017. Vol. 92. P. 468–476. DOI: 10.1016/j.materresbull.2017.08.019
- [12] Пронин И.А., Канева Н.В., Божинова А.С., Аверин И.А., Папазова К.И., Димитров Д.Ц., Мошников В.А. // *Кинетика и катализ.* 2014. Т. 55. № 2. С. 176. [Pronin I.A., Kaneva N.V., Bozhinova A.S., Averin I.A., Papazova K.I., Dimitrov D.Ts., Moshnikov V.A. DOI: 10.1134/S0023158414020074]
- [13] Chen D., Ai S., Liang Z., Wei F. // *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. N 2. P. 3692–3696. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.10.123
- [14] Yakushova N.D., Pronin I.A., Averin I.A., Vishnevskaya G.V., Sychov M.M., Levitsky V.S., Karmanov A.A., Moshnikov V.A. // *J. Phys.: Conf. Series.* 2017. Vol. 872. P. 012032. DOI: 10.1088/1742-6596/872/1/012032
- [15] Аверин И.А., Карманов А.А., Мошников В.А., Пронин И.А., Игошина С.Е., Сигаев А.П., Теруков Е.И. // *ФГТ.* 2015. Т. 57. Вып. 12. С. 2304–2312. [Averin I.A., Karmanov A.A., Moshnikov V.A., Pronin I.A., Igoshina S.E., Sigaev A.P., Terukov E.I. // *Phys. Solid State.* 2015. Vol. 57. N 12. P. 2373–2381. DOI: 10.1134/S1063783415120069]
- [16] Пронин И.А., Якушова Н.Д., Сычев М.М., Комолов А.С., Мякин С.В., Карманов А.А., Аверин И.А., Мошников В.А. // *ФХС.* 2018. Т. 44. № 5. С. 560–572. [Pronin I.A., Yakushova N.D., Sychev M.M., Komolov A.S., Myakin S.V., Karmanov A.A., Averin I.A., Moshnikov V.A. // *Glass Phys. Chem.* 2018. Vol. 44. N 5. P. 464–473. DOI: 10.1134/S1087659618050140]
- [17] Sharma D., Jha R. // *Ceram. International.* 2017. Vol. 43. N 11. P. 8488–8496. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.227
- [18] Kumar S., Mukherjee S., Singh R.Kr., Chatterjee S., Ghosh A.K. // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 110. P. 103508. DOI: 10.1063/1.3658221
- [19] Mohamed W.S., Abu-Dief A.M. // *J. Phys. Chem. Sol.* 2018. Vol. 116. P. 375–385. DOI: 10.1016/j.jpcs.2018.02.008
- [20] Davydov A. *Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces.* Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2003. 641 p.
- [21] Cusco R., Alarcon-Llado E., Ibanez J., Artus L., Jimenez J., Wang B., Callahan M.J. // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 75. P. 165202. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.165202
- [22] Zhang R., Yin P.-G., Wang N., Guo L. // *Solid State Sci.* 2009. Vol. 11. P. 865–869. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2008.10.016