

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ГОРЮЧЕГО АГЕНТА НА СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ МИКРОСФЕР ZnO, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ РЕАКЦИОННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

© Ж. С. Ермакова<sup>1</sup>, С. И. Росляков<sup>1</sup>, С. С. Юрлов<sup>1</sup>, Д. В. Биндюг<sup>1</sup>,  
Е. В. Чернышова<sup>1</sup>, С. В. Савилов<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский технологический университет МИСИС,  
119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4, стр. 1

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1

<sup>3</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН),  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29  
E-mail: yermek@misis.ru

Поступила в Редакцию 15 мая 2023 г.

После доработки 3 ноября 2023 г.

Принята к публикации 3 ноября 2023 г.

*Ультрадисперсные сферические порошки ZnO с термоэлектрическими свойствами получены методом горения реакционных аэрозолей с добавлением 4 видов топлив: уротропина, глицина, мочевины, лимонной кислоты. С применением рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота продемонстрировано влияние основных параметров процесса (состав и концентрация топлива, температура и скорость несущего газа) на структуру и морфологию частиц ZnO. Установлено, что температуры синтеза 700°C достаточно для получения кристаллического ZnO с гомогенным фазовым составом независимо от вида и количества топлива. Показано, что исходный pH раствора прекурсора не влияет на образование фазы ZnO. При скорости потока газа-носителя выше 4 л·мин<sup>-1</sup> детектируются побочные продукты. Определено, что избыток и вид топлива существенно влияет на морфологию синтезированных микросфер ZnO, что может быть использовано для регулирования технологических характеристик порошка и кинетики его спекания.*

Ключевые слова: синтез горением реакционных аэрозолей; полые сферы; ZnO; морфология

DOI: 10.31857/S0044461823040011; EDN: OEVYWW

ZnO — нетоксичный и недорогой полупроводник n-типа с шириной запрещенной зоны 3.37 эВ при 25°C [1]. Совокупность физико-химических свойств ZnO делает его привлекательным для использования в термоэлектрических преобразователях, особенно в качестве высокотемпературного материала, предполагаемого к использованию в кислородной среде при температурах выше 700°C [2]. Однако для ши-

рокого применения термоэлектрических материалов на основе ZnO необходимо значительно повысить значения их термоэлектродвижущей силы, электропроводности, а также уменьшить теплопроводность. Повышение термоэлектродвижущей силы и электропроводности ZnO обычно достигают введением легирующих добавок, способствующих увеличению концентрации носителей заряда [3]. Теплопроводность

ZnO понижают за счет наноструктурирования и создания дефектов [4]. В обоих случаях особое внимание уделяется гомогенному распределению добавок и дефектов в объеме термоэлектрика, а также достижению максимальной однородности зеренной структуры.

Большинство методов синтеза ZnO основаны на смешении различных прекурсоров в жидкой фазе, сушке полученного продукта и его термической обработке [5]. Для получения кристаллического и однородного ZnO часто требуется многочасовая высокотемпературная обработка [6–8]. В результате усложняется технологический процесс, повышается его энергозатратность, увеличивается размер зерна и происходит нежелательная сегрегация легирующих элементов. Стадия термообработки может быть исключена при синтезе ZnO горением реакционных аэрозолей [9]. К преимуществам упомянутого метода также относятся высокие скорости синтеза, получение кристаллического продукта в одну стадию, возможность организации непрерывного процесса синтеза.

Частицы порошкообразных продуктов, полученные в процессе синтеза горением реакционных аэрозолей, обычно имеют форму объемных или полых сфер с толщиной стенок от десятков до сотен нанометров [10–12]. Параметры синтеза горением аэрозолей оказывают многофакторное влияние на фазообразование и морфологию порошка. Температура проведения процесса определяет как время инициации экзотермической реакции, так и возможность гомогенизации конечного продукта. Концентрация и природа (состав) органического компонента (топлива) влияет на экзотермичность горения смеси, объем генерируемых газов, которые задают конечную морфологию частиц порошков (пористость, целостность сфер и толщину стенок полых частиц) и фазовый состав конечного продукта [13].

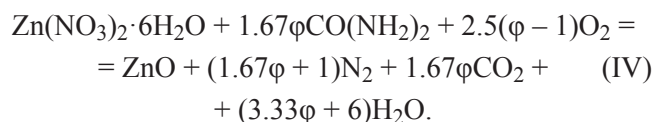
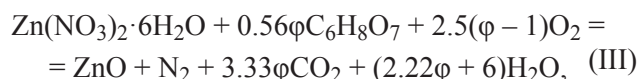
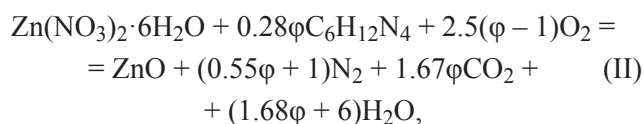
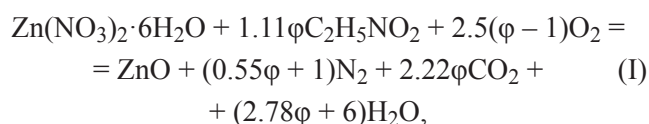
Все перечисленные параметры синтеза являются созависимыми, и прогнозирование любых свойств получаемого материала затруднено, что в свою очередь приводит к необходимости экспериментальных исследований в области получения материалов методом горения реакционных аэрозолей.

Цель работы — исследование влияния условий синтеза на структуру и морфологию ZnO, полученного горением аэрозолей.

### Экспериментальная часть

Для синтеза ZnO в работе использовали  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и глицин, уротропин, лимонную кислоту, мочевины в качестве топлива (все — х.ч., ООО

ТД «ХИММЕД»). Количество введенных в реакцию соединений рассчитывали на основании молярных соотношений исходных реагентов по уравнениям (I)–(IV). Рабочие растворы были получены путем растворения  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и соответствующего топлива в дистиллированной воде (дистиллятор Liston A A1110). Полученные растворы смешали при помощи магнитной мешалки. Полученную смесь поместили в распылительную камеру ультразвукового небулайзера. При частоте ультразвука 2.64 МГц и его интенсивности  $4 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$  раствор был переведен в аэрозоль, который потоком воздуха далее был перемещен в трубчатую печь. Синтез проводили при фиксированной температуре, повышая ее значение от 600 до 900°C с шагом 100°C. Скорость потока газа-носителя (воздух) изменяли в интервале 2–8 л·мин<sup>-1</sup> с шагом 2 л·мин<sup>-1</sup>. Коэффициент избытка топлива ( $\varphi$ ) принимали равным 1 (стехиометрическое количество) и 3. Продукты синтеза были собраны на фильтре Шотта, соединенном с вакуумным насосом и расположенном на выходе из трубчатой печи. Длина трубчатой печи составляла 0.5 м. Более подробная информация по устройству рабочей установки приведена в работе [14].



Рентгенофазовый анализ полученных порошков проведен при стандартных условиях на дифрактометре Дифрей-401 (АО «Инновационный Центр «Буревестник») с использованием монохроматического  $Cu_{K\alpha}$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) излучения с фокусировкой по Брэггу–Брентано. Параметры решеток были рассчитаны методом Ритвельда с помощью программного обеспечения Match! и Fullprof. Исследование морфологии синтезированных продуктов проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM 7600F (JEOL) с пространственным разрешением  $\sim 1 \text{ нм}$ . Значения удельной поверхности продуктов измеря-

ли методом Брунауэра–Эммета–Теллера на установке NOVA 1200 (Quantachrome Instruments). Перед проведением измерений образцы дегазировали 15 ч в токе азота (1 сорт, ООО «Новые Технологии») при 200°C.

### Обсуждение результатов

При всех температурах синтеза (600, 700, 800 и 900°C) образуется соединение ZnO (PDF # 36-1451), рефлексов от примесных фаз обнаружено не было (рис. 1, а). Полученный при 600°C ZnO находится в двух фазовых состояниях (аморфном и кристаллическом), что идентифицируется наличием гало. На рентгенограммах образцов, полученных при температуре более 700°C, гало отсутствует. Можно заключить, что температуры процесса 700°C достаточно для формирования кристаллического и однородного ZnO.

Другим существенным фактором, влияющим на фазовый состав порошка ZnO, является скорость газа-носителя (воздух). Экспериментальным путем определено (рис. 1, б), что при температуре 700°C и скорости газа выше 6 л·мин<sup>-1</sup> формируется неоднородный ZnO, содержащий большое количество промежуточной фазы  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot H_2O$  (PDF # 24-1460). Вероятно, наличие такой примесной фазы является следствием неполного разложения  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Уменьшение скорости несущего газа до 4 л·мин<sup>-1</sup> способствует формированию гомогенного продукта (рис. 1, б). Таким образом, все последующие эксперименты были выполнены при скорости газа-носителя 4 л·мин<sup>-1</sup>. Эксперименты, проведенные с добавлением топлива, показали, что независимо от введенного в реакцию смесь топлива профили дифрактограмм полностью отвечают соединению ZnO, примесных и аморфных фаз не обнаружено (рис. 2).

Независимо от природы топлива синтезированные образцы ZnO характеризуются достаточно близкими значениями размера областей когерентного рассеяния (см. таблицу). Известно, что в классическом режиме синтеза горением растворов рН смеси прекурсоров является эффективным параметром управления структурой синтезированного ZnO [15], однако распыление реакционного раствора, а именно синтез в режиме горения реакционных аэрозолей, нивелирует влияние рН на фазовый состав и кристаллографические характеристики ZnO (см. таблицу).

Синтез при 700°C в отсутствие топлива [термическое разложение  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ] приводит к образованию в основном сферических частиц, состоящих из мелких зерен ZnO (рис. 3, а). Добавление топлива в

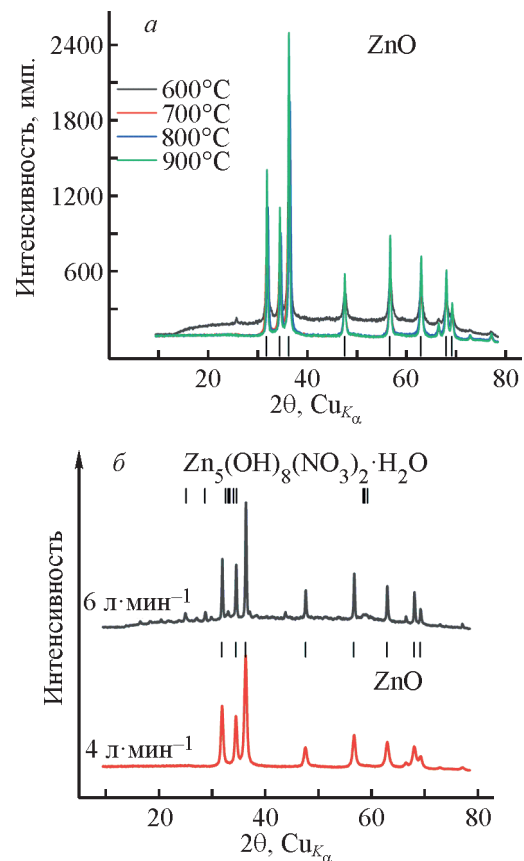


Рис. 1. Дифрактограммы порошков ZnO, синтезированных пиролизом аэрозолей  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  при различных температурах печи и скорости потока газа-носителя (воздуха) 4 л·мин<sup>-1</sup> (а), при температуре печи 700°C и различных скоростях потока газа-носителя (воздуха) (б).

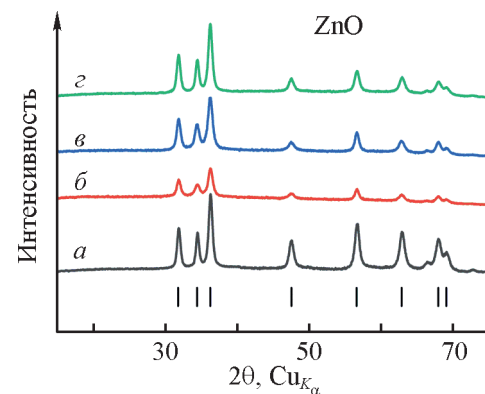


Рис. 2. Дифрактограммы порошков ZnO, синтезированных горением реакционных аэрозолей при температуре печи 700°C, скорости потока газа-носителя (воздуха) 4 л·мин<sup>-1</sup>, в присутствии различных видов топлива (коэффициент избытка топлива  $\phi = 1$ ): уротропина (а), глицина (б), лимонной кислоты (в), мочевины (г).

Характеристики ZnO, синтезированного методом горения реакционных аэрозолей\*

Топливо	pH раствора	Параметры решетки,** Å		Объем решетки $V, \text{Å}^3$	Область когерентного рассеяния, нм	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
		$a$	$c$			
Без топлива	6	3.2480	5.2073	47.57	18	4.68
Уротропин	6	3.2492	5.2106	47.63	11	12.39
Мочевина	6	3.2474	5.2044	47.52	28	9.64
Глицин	4	3.2502	5.2122	47.68	12	16.46
Лимонная кислота	1	3.2483	5.2115	47.62	15	17.55

\* Условия получения порошков ZnO в присутствии различных видов топлива: температура печи  $700^\circ\text{C}$ , скорость потока газа-носителя  $4 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$ , коэффициент избытка топлива  $\phi = 1$ .

\*\* Параметры решетки ZnO (PDF # 36-1451):  $a = 3.24982 \text{ Å}$ ,  $c = 5.20661 \text{ Å}$ ,  $V = 47.61 \text{ Å}^3$ .

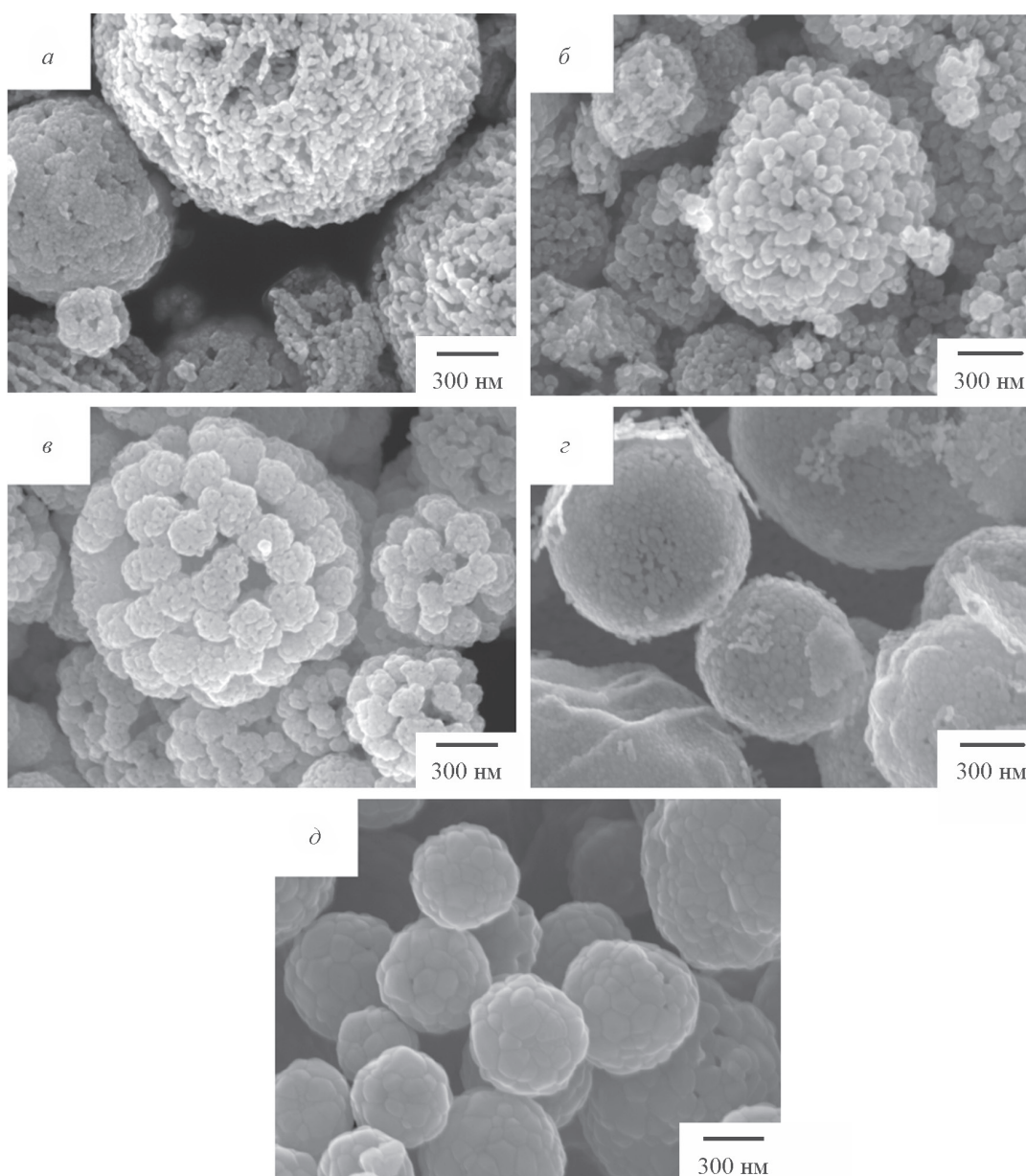


Рис. 3. Морфология частиц ZnO, синтезированного горением реакционных аэрозолей при температуре печи  $700^\circ\text{C}$  и скорости потока газа-носителя (воздуха)  $4 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$  с различным видом топлива (коэффициент избытка топлива  $\phi = 1$ ): без топлива (а), с уротропином (б), мочевиной (в), лимонной кислотой (г), глицином (д).



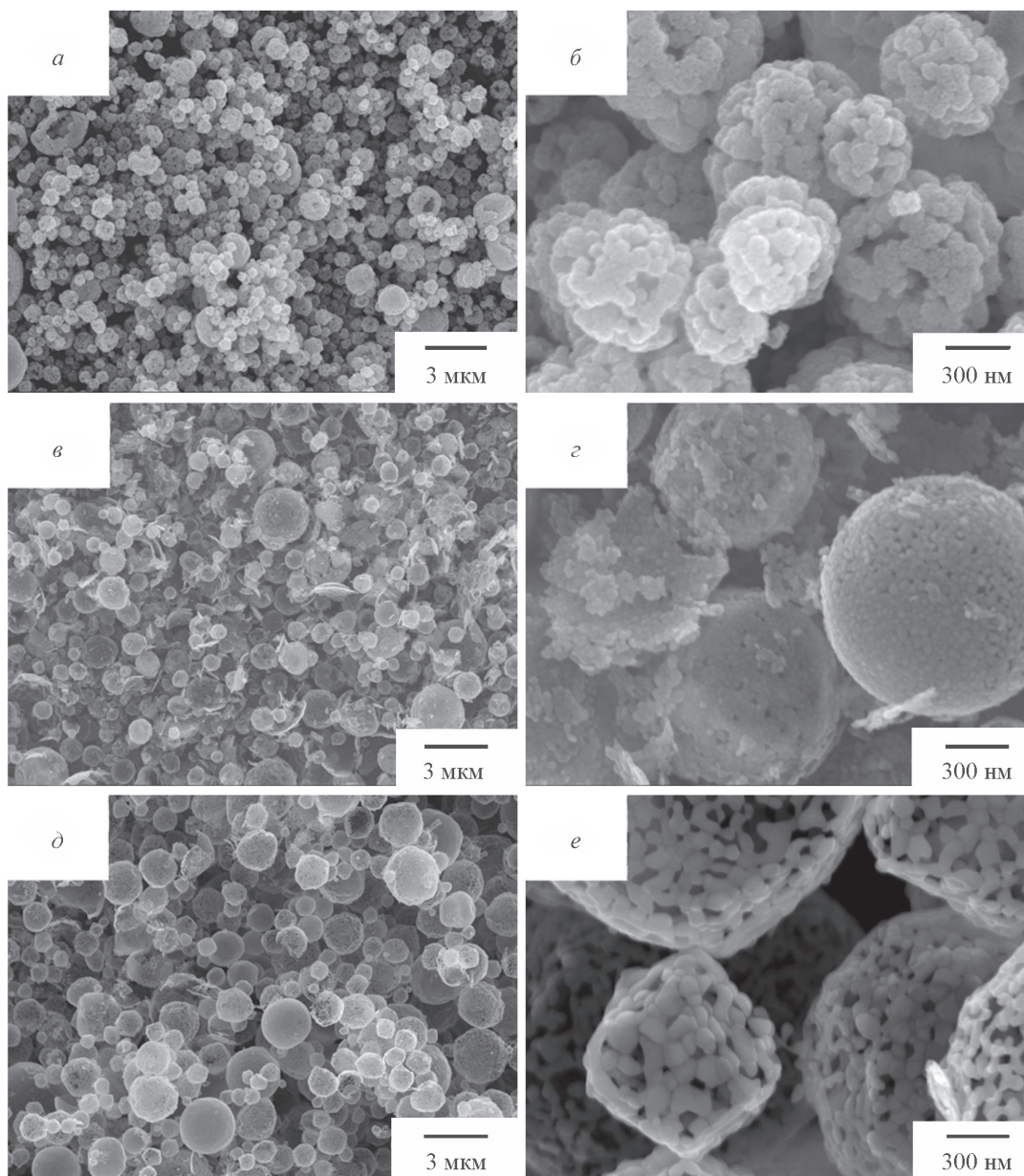


Рис. 4. Морфология частиц ZnO, синтезированного горением реакционных аэрозолей при температуре печи 700°C и скорости потока газа-носителя (воздуха) 4 л·мин<sup>-1</sup> с различным видом топлива (коэффициент избытка топлива  $\varphi = 3$ ): с мочевиной (а, б), лимонной кислотой (в, з), глицином (д, е).

количестве  $\varphi = 1$  значимо морфологию частиц ZnO не изменяет. Независимо от вида топлива формируются сферические частицы (рис. 3, б–д), с той лишь разницей, что при использовании уротропина (рис. 3, б) и мочевины (рис. 3, в) поверхность образующихся сфер более шероховатая, чем при использовании лимонной кислоты (рис. 3, з) или глицина (рис. 3, д).

При использовании мочевины в количестве  $\varphi = 3$  целостность сфер не нарушается (рис. 4, а) и наблюдается уплотнение частиц ZnO (рис. 4, б). Обратный эффект происходит при применении лимонной кислоты, так как с увеличением количества топлива до

$\varphi = 3$  некоторая доля частиц разрушается (рис. 4, в), но частицы, оставшиеся целыми (рис. 4, з), ничем не отличаются от таковых, полученных при  $\varphi = 1$  (рис. 3, з). Для глицина в качестве топлива картина немного иная. С ростом  $\varphi$  до 3 плотные и гладкие сферические частицы ZnO (рис. 3, з) становятся рыхлыми и пористыми (рис. 4, е), при этом целостность сфер сохраняется (рис. 4, д). Наиболее вероятно, что такие изменения в морфологии частиц (их разрушение, формирование пористости) обусловлены активным образованием больших объемов газов ( $N_2$ ,  $CO_2$  и паров  $H_2O$ ).

## Выводы

Метод синтеза горением реакционных аэрозолей является перспективным для синтеза однородного ZnO с различной морфологией поверхности. Независимо от использованного топлива (уротропин, глицин, мочевины, лимонная кислота) в результате синтеза формируется ZnO с однородным фазовым составом, при этом температуры 700°C и скорости несущего газа 4 л·мин<sup>-1</sup> достаточно, чтобы оксид был полностью в кристаллическом состоянии.

Установлено, что только большой избыток ( $\varphi = 3$ ) топлива оказывает значимое влияние на морфологию синтезированного ZnO. При использовании глицина увеличивается пористость частиц, при использовании лимонной кислоты происходит нарушение целостности сфер, а при применении мочевины наблюдается уплотнение частиц.

## Благодарности

Коллектив авторов выражает особую благодарность руководителю проекта С. Н. Юдину за информативное обсуждение результатов работы и полезные замечания. Также коллектив благодарит научного редактора журнала М. Л. Хрущеву за проделанную кропотливую работу, которая помогла значительно улучшить качество статьи.

## Финансирование

Данная работа выполнена при поддержке Российского научного фонда на основе гранта № 22-79-10278.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## Информация о вкладе авторов

Ж. С. Ермакова, С. И. Росляков и С. В. Савилов разработали методику эксперимента и концепцию статьи; Ж. С. Ермакова, Е. В. Чернышова провели сбор данных литературы для обоснования актуальности исследования; Ж. С. Ермакова, С. С. Юрлов синтезировали образцы; Д. В. Биндюг, Е. В. Чернышова, С. И. Росляков провели исследования методом рентгеноструктурного анализа с описанием и анализом полученных результатов; Е. В. Чернышова, С. С. Юрлов провели исследования методом сканирующей электронной микроскопии.

## Информация об авторах

*Ермакова Жанна Сериковна*, PhD  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5231-9556>  
*Росляков Сергей Игоревич*, к.т.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2898-1117>  
*Юрлов Станислав Сергеевич*  
ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-5155-079X>  
*Биндюг Денис Витальевич*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7101-2936>  
*Чернышова Евгения Валерьевна*  
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-6584-1001>  
*Савилов Сергей Вячеславович*, к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5827-3912>

## Список литературы

- [1] *Klingshirn C.* ZnO: Material, physics and applications // *ChemPhysChem*. 2007. V. 8. N 6. P. 782–803. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700002>
- [2] *Ren G., Lan J., Zeng C., Liu Y., Zha B., Butt S., Nan C. W.* High performance oxides-based thermoelectric materials // *JOM*. 2015. V. 67. P. 211–221. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1218-2>
- [3] *Bugalia A., Gupta V., Thakur N.* Strategies to enhance the performance of thermoelectric materials: A review // *J. Renew. Sustain. Energy*. 2023. V. 15. ID 032704. <https://doi.org/10.1063/5.0147000>
- [4] *Prasad R., Bhame S. D.* Review on texturization effects in thermoelectric oxides // *Mater. Renew. Sustain. Energy*. 2020. V. 9. P. 1–22. <https://doi.org/10.1007/s40243-019-0163-y>
- [5] *Kolodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T.* Zinc oxide—from synthesis to application: A review // *Materials*. 2014. V. 7. P. 2833–2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>
- [6] *Prabhuraj T., Prabhu S., Dhandapani E., Duraisamy N., Ramesh R., Kumar K. R., Maadeswaran P.* Bifunctional ZnO sphere/r-GO composites for supercapacitor and photocatalytic activity of organic dye degradation // *Diamond Relat. Mater.* 2021. V. 120. ID 108592. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108592>
- [7] *Xing Y., Zhang L. X., Chong M. X., Yin Y. Y., Li C. T., Bie L. J.* In-situ construction of carbon-doped ZnO hollow spheres for highly efficient dimethylamine detection // *Sens. Actuators. B*. 2022. V. 369. ID 132356. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4009448>
- [8] *Lee Y., Fujimoto T., Yamanaka S.* Characterization of submicro-sized Ag/ZnO particles generated using the spray pyrolysis method // *Adv. Powder Technol.* 2022. V. 33. ID 103525. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2022.103525>
- [9] *Trusov G. V., Tarasov A. B., Goodilin E. A., Rogachev A. S., Roslyakov S. I., Rouvimov S., Mukasyan A. S.* Spray solution combustion synthesis of

- metallic hollow microspheres // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120. N 13. P. 7165–7171.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00788>
- [10] *Yermekova Z., Trusov G., Roslyakov S. I.* Spray solution combustion synthesis of NiCu hollow spheres // *Int. Conf. on Mechanical, System and Control Engineer*. Singapore: Springer Singapore, 2021. P. 11–17. [https://doi.org/10.1007/978-981-16-9632-9\\_2](https://doi.org/10.1007/978-981-16-9632-9_2)
- [11] *Konstantinova E. A., Minnekhanov A. A., Trusov G. V., Kytin V. G.* Titania-based nanoheterostructured microspheres for prolonged visible-light-driven photocatalysis // *Nanotech*. 2020. V. 31. ID 32392554. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab91f1>
- [12] *Varma A., Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Manukyan K. V.* Solution combustion synthesis of nanoscale materials // *Chem. Rev*. 2016. V. 116. N 23. P. 14493–14586.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
- [13] *Roslyakov S., Yermekova Z., Trusov G., Khort A., Evdokimenko N., Bindig D., Mukasyan A.* One-step solution combustion synthesis of nanostructured transition metal antiperovskite nitride and alloy // *Nano-Struct. Nano-Objects*. 2021. V. 28. ID 100796. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2021.10079>
- [14] *Trusov G. V., Tarasov A. B., Moskovskikh D. O., Rogachev A. S., Mukasyan A. S.* High porous cellular materials by spray solution combustion synthesis and spark plasma sintering // *J. Alloys Compd*. 2019. V. 779. P. 557–565.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.250>
- [15] *Nesakumar N., Rayappan J. B. B., Jeyaprasas B. G., Krishnan U. M.* Influence of pH on structural morphology of ZnO nanoparticle // *Asian J. Appl. Sci*. 2012. V. 12. N 16. P. 1758–1761.  
<https://doi.org/10.3923/jas.2012.1758.1761>
-