

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

УДК 539.215.9

На правах рукописи

КЕДРУК ЕВГЕНИЯ ЮРЬЕВНА

**Низкотемпературные методы синтеза и функциональные свойства
широкозонных полупроводниковых материалов**

6D074000 – Наноматериалы и нанотехнологии

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научный руководитель
Доктор PhD, профессор
Гриценко Л.В.

Научный консультант:
Доктор PhD, профессор
Политехнический университет
Турина, Италия, Дж. Чичеро

Республика Казахстан
Алматы, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	3.....
ВВЕДЕНИЕ	5.....
1 ШИРОКОЗОННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ	10...
1.1 Основные свойства оксидов широкозонных полупроводниковых материалов.....	12...
1.1.1 Физико-химические свойства оксида цинка.....	12...
1.1.2 Свойства оксида меди II (CuO).....	16...
1.2 Методы получения полупроводниковых материалов.....	18...
1.2.1 Методы синтеза наноструктур ZnO.....	18...
1.2.2 Методы синтеза наноструктур CuO.....	23...
1.3 Применение широкозонных полупроводниковых наноматериалов.....	27...
1.3.1. Применение оксида цинка.....	27...
1.3.2. Применение оксида меди (II).....	39...
2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	45...
2.1 Метод химического осаждения оксида цинка.....	45...
2.2 Синтез наностержней ZnO.....	46...
2.3 Синтез ZnO методом термического разложения.....	47...
2.4 Синтез нанокompозитов ZnO/CuO методом химического осаждения.....	48...
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	50...
3.1 Используемое оборудование для проведения исследований.....	50...
3.2 Свойства ZnO, синтезированного методом химического осаждения.....	51...
3.3 Исследование свойств наностержней ZnO, полученных методом химического осаждения	62...
3.3.1 Оптические и фотокаталитические свойства пленок ZnO.....	62...
3.3.2 Исследование газочувствительности и электрических свойств наностержней ZnO методом импедансной спектроскопии.....	71...
3.4 Исследование свойств наночастиц ZnO, полученных термическим разложением.....	79...
3.4.1 Оптические, структурные и фотокаталитические свойства наночастиц ZnO.....	79...
3.4.2 Использование оксида цинка для разложения органического пестицида.....	91...
3.5 Фотокаталитическая активность композиционных соединений ZnO/CuO.....	96...
3.5.1 Влияние температуры синтеза на свойства композитов ZnO/CuO.....	96...
3.5.2 Влияние концентрации сульфата меди в растворе на свойства композитов ZnO/CuO.....	101..
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	110..
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	113..
ПРИЛОЖЕНИЕ А – Патент на изобретение.....	135..
ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Список опубликованных работ.....	136..

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ZnO –	оксид цинка
ZnS –	сульфид цинка
CdS –	сульфид кадмия
CuO –	оксид меди (II)
NP _s –	наночастицы
АСМ –	атомно-силовая микроскопия
NW –	нанопроволока
rGO –	восстановленный оксид графена
NiO –	оксид никеля
MnO –	оксид марганца
CoO –	оксид кобальта
ПАВ –	поверхностно – активное вещество
Zn (CH ₃ COO) ₂ –	ацетат цинка
CH ₂ COOH –	уксусная кислота
NaOH –	гидроксид натрия
SEM (СЭМ) –	сканирующая электронная микроскопия
FWHM –	ширина на уровне половинной амплитуды
ZnCl ₂ –	хлорид цинка
Zn (NO ₃) ₂ –	нитрат цинка
HRTEM –	просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
УФ –	ультрафиолетовое излучение
Na ₂ CO ₃ –	карбонат натрия
NaCl –	хлорид натрия
TEM –	просвечивающая электронная микроскопия
XRD –	рентгеноструктурный анализ
pH –	мера кислотности водных растворов
DRS –	спектроскопия диффузного отражения
FTIR –	фурье-спектроскопия
ТГА –	термогравиметрический анализ
NH ₄ OH –	гидрат аммиака
UV-VIS-NIR –	ультрафиолетовая спектроскопия видимого диапазона
EDX –	энергодисперсионный рентгеноструктурный анализ
Au –	золото
Ag –	серебро
TiO ₂ –	оксид титана
SEI –	твёрдоэлектролитная межфазная граница
GaN –	нитрид галлия
ДНК –	дезоксирибонуклеиновая кислота
ALD –	осаждение атомного слоя
H ₂ S –	сероводород
CO ₂ –	диоксид углерода
НЧ –	наночастицы

UVA –	длинноволновые (320 – 400 нм) ультрафиолетовые лучи группы А
UVB –	средневолновые (280 – 315 нм) ультрафиолетовые лучи группы В
SiO ₂ –	оксид кремния
Si –	кремний
ПЭМ –	просвечивающая электронная микроскопия
DLE –	примесная люминесценция (deep level emission)
NBE –	собственная люминесценция (near band emission)
EDAX –	метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (energy dispersive analysis of x-rays)

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. В представленной диссертационной работе были получены и исследованы наноструктурированные образцы (материалы) ZnO и композиты ZnO/CuO. Данные исследования позволили отработать низкочастотные технологии синтеза наночастиц ZnO и композитов ZnO/CuO путем отжига ацетата цинка в атмосфере, при низкотемпературном гидротермальном синтезе, используя метод химического осаждения из раствора. Как показали исследования, данные методы обеспечивают контролируемый синтез наноструктур полупроводниковых материалов с заданной морфологией и свойствами. Изучены фотокаталитическая активность, морфология, электрические и структурные свойства синтезированных образцов.

Актуальность исследования. Проблемы разработки низкочастотных технологий синтеза многофункциональных материалов привлекают значительное внимание исследователей. Широкие возможности управления структурой и свойствами материалов открываются при синтезе наноструктурированных материалов благодаря как размерным эффектам, проявляющимся в нанометровой области, так и большим вкладом поверхности в свойства материала. Такие наноструктурированные материалы, как оксид цинка и оксид меди, имеют высокий потенциал применения в электронных, оптических, магнитных и термоэлектрических приборах для солнечной и водородной энергетики, в топливных элементах и аккумуляторах.

Слив органических отходов различных отраслей промышленности, таких как производство кожи, бумаги, фармацевтика, металлургические предприятия, наносит вред не только здоровью человека, но и состоянию окружающей среды. Благодаря своей высокой эффективности и низкочастотности фотокатализ активно используется для деградации органических красителей. Оксид цинка (ZnO) с широкой запрещенной зоной и большой энергией связи экситона находит широкое применение в качестве фотокатализатора, а также в УФ-лазерах, солнечных элементах на красителях, газовых датчиках, УФ-датчиках, тонкопленочных фотоэлементах, биосенсорах и пр.

В настоящее время разработка полупроводниковых фотокатализаторов с необычной морфологией и характеристиками является одной из важнейших задач ввиду их уникальных химических и физических свойств.

В связи с этим стояла задача разработки экономичного высоко активного фотокатализатора для разложения вредных органических соединений.

Фотокатализ по сравнению с другими способами очистки обладает рядом преимуществ, таких как полная минерализация, отсутствие проблемы удаления отходов, низкая стоимость, отсутствие необходимости в исключительно мягких условиях для температуры и давления.

Актуальность разработки эффективных низкочастотных методов синтеза оксидных полупроводников и композитов на их основе обусловлена их уникальными свойствами, делающими данные материалы перспективными для широкого спектра практического применения.

Таким образом, обоснованием проведения данной научно-исследовательской диссертационной работы является разработка методов получения высоко эффективных фотокаталитически активных наноматериалов на основе оксида цинка и его композитов для очистки сточных вод от вредных органических соединений.

Объекты исследования – фотокаталитически активные наноструктурированные образцы оксида цинка (ZnO) и композитные материалы ZnO/CuO.

Предмет исследования. Низкозатратные контролируемые методы синтеза наноструктурированных оксидных полупроводников и композитов на их основе, а также исследование их фотокаталитической активности, морфологии, электрических и структурных свойств.

Цель диссертационного исследования – разработать низкотемпературные контролируемые методы синтеза наноструктурированных широкозонных полупроводниковых материалов, позволяющие получать материалы с заданной морфологией, оптическими, структурными и фотокаталитическими свойствами. Подобрать оптимальные режимы для каждого метода синтеза. Исследовать физико-химические (оптические, структурные, фотолюминесцентные и фотокаталитические) свойства синтезированных материалов широким набором экспериментальных методов, провести анализ свойств полученных материалов в зависимости от технологических параметров синтеза.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. разработать контролируемые методы синтеза наноструктурированного оксида цинка и композитов на его основе, определить оптимальные параметры синтеза материалов с заданными свойствами (морфология, оптические и структурные характеристики);

2. синтезировать наночастицы оксида цинка низкозатратным методом химического осаждения и путем термического разложения, определить оптимальные параметры роста наночастиц;

3. синтезировать композитные материалы ZnO/CuO низкотемпературными методами синтеза, исследовать морфологию, оптические и структурные свойства полученных композитных материалов в зависимости от параметров синтеза и концентрации компонентов раствора;

4. изучить зависимость фотокаталитической активности синтезированных наноструктурированных материалов от их геометрических, оптических и структурных характеристик для выбора оптимальных технологических параметров синтеза.

Методологической базой исследования являются такие методы синтеза наноструктурированных образцов, как отжиг ацетата цинка в атмосфере, низкотемпературный гидротермальный синтез и метод химического осаждения из раствора.

Научная новизна данного исследования.

1. Показано, что при синтезе оксида цинка методом химического осаждения концентрация щелочи в ростовом растворе определяет морфологию и размер

частиц ZnO, при этом фотокаталитическая активность наночастиц ZnO немонотонно зависит от содержания щелочи в ростовом растворе и достигает максимума скорости деградации 0.0337 мин^{-1} (2.022 час^{-1}) при концентрации 0.4 М.

2. Обнаружен и исследован эффект температуры и длительности термического воздействия при синтезе наночастиц ZnO методом термического разложения на оптическую ширину запрещенной зоны синтезированных образцов ZnO и их фотокаталитическую активность для разложения органических соединений, определены оптимальные технологические условия для достижения наибольшей фотокаталитической активности, при синтезе при 400°C в течение 10 часов получена активность 98.48% и средняя скорость деградации красителя RhB 0.027 мин^{-1} (1.595 час^{-1}), а также продемонстрировано разложение фосфорорганического инсектицида широкого спектра действия против вредных насекомых всех групп и клещей «БИ-58 Новый».

3. Определена зависимость фотокаталитической активности, с одной стороны, и интенсивности ФЛ с другой, композитных структур ZnO/CuO, синтезированных низкочастотным методом химического осаждения, от температуры синтеза и состава ростового раствора; эти технологические условия определяют размеры и морфологию синтезированных кристаллитов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Максимальная фотокаталитическая активность наночастиц оксида цинка, полученных методом химического осаждения, достигается синтезом при концентрации ростового раствора NaOH 0.4 М и ацетата цинка $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \times 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1 М благодаря тому, что эти условия синтеза благоприятны для быстрого роста наностержней, при этом синтезируются кристаллиты с максимальным размером вдоль направления 002 и низкой концентрацией поверхностных дефектов; этот вывод подтверждается минимальной интенсивностью примесной фотолюминесценции таких образцов ZnO, то есть низкой концентрацией поверхностных дефектов.

2. Значительное увеличение интенсивности фотолюминесценции с одновременной деградацией фотокаталитической активности, наблюдаемое после отжига тонких пленок ZnO, синтезированных методом химического осаждения в окислительной атмосфере с последующей плазменной обработкой в водородной атмосфере, происходит благодаря пассивации заряженных акцепторов кислорода на поверхности границ зерен.

3. Фотокаталитическая активность образцов ZnO, полученных методом термического разложения, зависит как от морфологии наночастиц, так и от концентрации поверхностных дефектов; фотокаталитическая активность возрастает при увеличении отношения длины к толщине наночастиц (наибольшая фотокаталитическая активность 98.48% при соотношении длины к толщине наночастиц 9.6).

4. Наибольшая скорость фотокаталитической деградации органического красителя родамина-В в водном растворе под действием УФ-излучения в присутствии нанокомпозитов ZnO/CuO, полученных методом химического

осаждения, достигается при параметрах роста: 20.0 мМ хлорида цинка, 1.0 ммоль сульфата меди, 0.1 мМ NaOH и температуре синтеза 70°C. При увеличении содержания CuO с составом атомов меди в образцах ZnO/CuO до 29 % и уменьшении размеров кристаллитов ZnO до 20-40 нм фотокаталитическая активность образцов в отношении деградации красителя RhB возрастает до 95% при скорости распада 1.164 час⁻¹.

Научно-практическая значимость исследования. Полученные в результате низкотемпературного синтеза, образцы обладают размером в нанодиапазоне и соответственно большей удельной поверхностью по сравнению с их микроаналогами, что делает синтезированные нанобразцы более активными. Определены технологические параметры разработанного низкзатратного метода синтеза ZnO для получения фотокаталитически активного материала. Благодаря своим фотокаталитическим, электрическим и газочувствительным свойствам данные наноструктурированные полупроводниковые материалы и композиты на их основе, перспективны для использования в производстве газовых сенсоров, транзисторов и для очищения сточных вод от органических загрязнителей.

Личный вклад автора. Представленные в диссертации результаты проводимых исследований получены автором лично. Измерение оптических, фотолюминесцентных и электрических характеристик проводилось автором лично. Исследование структурных свойств, морфологии поверхности, элементный анализ полученных образцов были проведены при содействии сотрудников национальной нанолаборатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби. Полученные результаты обсуждались и анализировались совместно с научным руководителем доктором философии (PhD), профессором Л.В. Гриценко и зарубежным консультантом доктором философии (PhD), профессором Дж. Чичеро, а также с д.ф.-м.н., профессором В.А. Мошниковым при прохождении зарубежной стажировки в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова.

Диссертант является старшим научным сотрудником в научно-исследовательском проекте AP08856173 «Синтез и исследование свойств низкоразмерных полупроводниковых материалов для создания высокочувствительных биосенсоров», научным сотрудником в проекте AP09058501 «Разработка технологических основ создания наноструктурированных материалов, перспективных для хранения энергии и фотоэлектрохимических устройств».

Апробация проведенных исследований. Результаты диссертационного исследования были представлены на следующих научных международных и зарубежных конференциях: X Ежегодная Конференция Нанотехнологического общества России (Москва, 2019), Сатпаевские чтения (Алматы, 2019, 2020, 2021), Международная конференция студентов и молодых ученых «Фараби элемеі» (Алматы, 2019, 2020, 2022), Meeting of Kazakh Physical Society (Алматы, 2019, 2022), The 7th International Conference on Nanomaterials and Advanced

Energy Storage Systems (Алматы, 2019), SCON 2nd International Conference on Nanotechnology (Netherlands, Amsterdam 2019), X Международная конференция Физика.СПб (Россия, Санкт-Петербург, 2020, 2021), The 8th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2019, Алматы), Аморфные и микрокристаллические полупроводники (Россия, Санкт-Петербург, 2021).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 27 статьях, из них 5 – в международных научных журналах (1, 2, 3 и 4 квартиль по данным Journal Citation Reports компании Clarivate Analytics и/или имеющие в базе данных Scopus показатель процентиля по CiteScore), 4 статьи в изданиях, рекомендованных ККСОН (3 статьи в Вестнике КазНИТУ и 1 в Вестнике ЕНУ), 18 статей в сборниках международных научно-практических конференций. Получен патент на изобретение РК «Способ получения фотокаталитически активных порошков оксида цинка» № 35707, выд. 10.06.2022, заявка № 2021/0249.

Объем и структура диссертации

Работа состоит из введения, трех разделов, заключения и списка использованных источников, содержащего 293 наименования. Общий объем диссертации составляет 138 страниц машинописного текста, включая 62 рисунка, 9 таблиц и 2 приложения.

1 ШИРОКОЗОННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Полупроводники являются важной частью электронных устройств, обеспечивая прогресс в области оптоэлектроники, вычислительной техники, здравоохранения, военных систем, транспорта, экологически чистой энергии и бесчисленных других приложений. Полупроводниками называют материалы, электропроводимость которых находится в диапазоне от 10^{-10} до 10^4 (Ом·см)⁻¹, находясь по данным свойствам между проводником и диэлектриком. Различие между проводниками, полупроводниками и диэлектриками по зонной теории заключается в том, что в чистых полупроводниках и электронных изоляторах между валентной зоной и зоной проводимости находится запрещенная зона энергий [1].

Важно понимать, что, как только электрон попадает в зону проводимости, он может свободно перемещаться по полупроводнику и участвовать в проводимости. Однако возбуждение электрона в зону проводимости обеспечивает дополнительный процесс проводимости. Возбуждение электрона в зону проводимости оставляет после себя свободное место для электрона [2]. В данное свободное место может переместиться электрон из соседнего атома. Когда этот электрон движется, он оставляет за собой еще одно свободное место. Данное непрерывное движение свободного места, называемого «дыркой», можно представить, как движение положительно заряженной частицы через кристаллическую структуру. Следовательно, возбуждение электрона в зону проводимости приводит не только к появлению электрона в зоне проводимости, но и к дырке в валентной зоне. Таким образом, и электрон, и дырка могут участвовать в проводимости и называются «носителями» [3].

Полупроводники, носителями заряда в которых могут являться как дырки, так и электроны, служат неотъемлемой частью многих приборов в различных областях применения, таких как электроника, вычислительная техника и оптоэлектроника. Ширина запрещенной зоны является ключевым фактором, определяющим электрические и оптические свойства полупроводников [4]. Ширина запрещенной зоны — это минимальное изменение энергии, необходимое для возбуждения электрона, чтобы он мог участвовать в проводимости. Ширина запрещенной зоны полупроводников составляет от нескольких сотых до нескольких электрон-вольт. Полупроводники, ширина запрещенной зоны которых составляет менее 0,3 эВ считаются узкозонными, а если ширина запрещенной зоны составляет более 3 эВ, то полупроводник - широкозонный [3].

Широкозонные полупроводники представляют научный и технологический интерес и завоевали популярность как ключевой материал для применения его в высокоэффективных оптоэлектронных и электронных устройствах [5]. Полупроводники с широкой запрещенной зоной обладают многими преимуществами для оптоэлектронных и электронных приложений ввиду их большой ширины запрещенной зоны. Природа широкозонной энергии подходит

для поглощения или излучения ультрафиолетового (УФ) света в оптоэлектронных устройствах. Обычно они обладают химически и механически стабильными структурами, которые обеспечивают более высокое электрическое поле пробоя и может выдерживать неблагоприятные условия окружающей среды.

Использование УФ-излучения имеет решающее значение для приложений в области устойчивой энергетики и твердотельного освещения. В случае фотоэлектрических приложений широкозонные материалы групп I-III-VI чаще используются в качестве материала каскадного тонкопленочного солнечного элемента для улучшения квантовой эффективности в УФ-диапазоне. Для создания светодиодов белого свечения многообещающими материалами являются составные полупроводники групп III-V, II-VI и III-VI [6].

Есть несколько основных причин для выбора широкозонных полупроводников. Теплопроводность данных материалов значительно выше, чем у обычных полупроводников. Это свойство позволяет повысить эффективность усилителей и лазеров. Величина ширины запрещенной зоны является основным фактором, влияющим на утечку в электронных приборах, вызванную тепловым воздействием. При использовании широкозонных полупроводников при любой заданной температуре утечка на 10-14 порядков ниже, чем в обычных полупроводниках. Это свойство данных материалов позволяет существенно снизить темновой ток в фотодетекторах. Высокая диэлектрическая проницаемость широкозонных полупроводниковых материалов используется в мощных усилителях, переключателях и диодах. Каналы меньшей длины, необходимые для «удержания» больших напряжений, обеспечивают меньшее сопротивление и, таким образом, повышается эффективность устройств [7].

Перенос носителей заряда является важным процессом во многих устройствах, но особенно в усилителях, работающих в микроволновом и миллиметровом диапазонах [8]. Скорость электронов в сильных электрических полях (скорость насыщения) выше у широкозонных полупроводниковых материалов, чем в обычных полупроводниках. Это позволяет использовать данные материалы в усилителях миллиметрового диапазона. Аспекты широкозонных полупроводников, которые делают их перспективными для использования в электронных устройствах: 1) отрицательное сродство к электрону для материалов с шириной запрещенной зоны примерно 5,45 эВ и выше; 2) очень большие потенциалы смещения гетероперехода для инжекции горячих носителей (тем самым улучшая низкую подвижность электронов); и 3) гораздо более высокая вероятность переноса баллистических электронов. Вышеперечисленные свойства делают возможным создание нового типа катода, новый класс плоскопанельных цветных дисплеев большой площади и новый класс усилителей с модуляцией плотности. Также многие исследователи отмечают, что ширина запрещенной зоны 1,9 эВ и выше приводит к эффективному оптическому излучению во всем видимом и ультрафиолетовом спектре, а также к повышению эффективности детекторов [9].

Оксиды полупроводниковых металлов широко используются в газовых датчиках и в других устройствах, благодаря их превосходным чувствительным свойствам, распространенности и простоте изготовления. Лучшими примерами чувствительных материалов являются ZnO и CuO, которые имеют широкую запрещенную зону и обладают уникальным набором функциональных свойств; наиболее важными из которых являются электропроводность и высокая поверхностная реактивность. В последнее время наблюдается постоянное развитие приборов на основе данных широкозонных полупроводниковых материалов, которое сопровождается повышением эффективности электронных приборов [10].

1.1 Основные свойства оксидов широкозонных полупроводниковых материалов

1.1.1 Физико-химические свойства оксида цинка

Оксид цинка (ZnO) - функциональный, перспективный и универсальный неорганический материал с широким спектром применения. Он известен как полупроводниковое соединение типа АІВVI [11], так как цинк (Zn) и кислород (O) относятся ко второй и шестой группам периодической таблицы соответственно. ZnO обладает уникальными оптическими, химическими, полупроводниковыми, электропроводными и пьезоэлектрическими свойствами [12]. Он характеризуется широкой запрещенной зоной (3,3 эВ), лежащей в ближнем УФ-диапазоне, высокой энергией связи экситона (60 МэВ) при комнатной температуре [13-16] и естественной электропроводностью n-типа [17]. Эти характеристики позволяют применять ZnO в различных областях опто- и наноэлектроники [13]. Широкая запрещенная зона ZnO оказывает значительное влияние на его свойства, такие как электропроводность и оптическое поглощение. Экситонная эмиссия может сохраняться при температуре выше комнатной [14], а проводимость можно увеличить путем легирования ZnO атомами металлов. Оксид цинка имеет сильную ионную связь Zn-O, а также обладает высокой селективностью и большей термостойкостью, чем органические и неорганические материалы [18].

Исследование свойств наноразмерного ZnO показало возможность его использования в качестве антибактериального средства. Помимо своих уникальных антибактериальных и противогрибковых свойств, наночастицы ZnO (ZnO-NPS) обладают высокой каталитической и фотохимической активностью. Оксиду цинка характерно высокое оптическое поглощение в ультрафиолетовой области (280-400 нм), что благоприятно влияет на антибактериальный отклик и используется в качестве УФ-протектора в косметике [19].

В течение последних нескольких лет наночастицы оксида цинка являются предметом многочисленных исследований в связи с их электрическими, оптическими, механическими, магнитными и химическими свойствами, существенно отличающимися от свойств объемного аналога [20]. Оксид цинка является многофункциональным материалом, так как обладает уникальными физическими и химическими свойствами, такими как высокая химическая

стабильность, высокий коэффициент электрохимической связи, широкий диапазон поглощения излучения, парамагнитная природа [21] и высокая фотостабильность.

Отсутствие центра симметрии в кристаллической структуре вюрцита ZnO в сочетании с большим коэффициентом электромеханической связи приводит к сильным пьезоэлектрическим и пирозлектрическим свойствам и последующему использованию ZnO в механических приводах и пьезоэлектрических датчиках.

Наночастицы ZnO обладают прекрасными физическими свойствами. Стоит отметить, что по мере того, как размеры полупроводниковых материалов непрерывно сокращаются до нанометрового или даже меньшего масштаба, некоторые из их физических свойств претерпевают изменения, связанные с квантово-размерными эффектами. Например, квантовое ограничение увеличивает ширину запрещенной зоны квазиодномерного ZnO, что было подтверждено фотолюминесценцией [22].

Механические свойства наноматериалов представляют значительный интерес, учитывая потенциальное применение наноструктур в электромеханических устройствах. Знание механических свойств ZnO необходимо для проектирования, изготовления и эксплуатации данных устройств. Наноструктуры ZnO привлекают внимание исследователей своими уникальными свойствами, связанными с их анизотропной геометрией и проявлением размерных эффектов. ZnO является многообещающим материалом с потенциальным применением в качестве высокочувствительного кантилевера для атомно-силовой микроскопии (АСМ) [23]. Пьезоэлектрические свойства ZnO, обусловленные отсутствием центральной симметрии структуры, являются ключом к созданию электромеханически связанных датчиков и преобразователей. Кроме того, ZnO является биобезопасным и биосовместимым материалом, что открывает возможности для биоприменения. Несмотря на то, что механические свойства объемных ZnO хорошо известны, значения модуля упругости нанопроволок или наноремней меняются в широком диапазоне, при этом сообщаемые значения значительно меньше, чем объемные: 58 ГПа в эксперименте по механическому резонансу, 52 ГПа - по двухмодовому резонансу [23].

В своей работе Chen и соавторы [24] наблюдали зависящий от размера модуль Юнга, используя метод резонансного изгиба, индуцированного электрическим полем. Измеренный модуль Юнга нанопроволок (NW) ZnO [24] составил 140 ГПа для нанопроволок диаметром более 200 нм и до 220 ГПа для нанопроволок диаметром до 50 нм. В настоящее время нет единого мнения о том, как размер влияет на механические свойства нанопроволок ZnO. Понимание механического поведения ZnO NW имеет решающее значение их успешного применения в электромеханических устройствах и датчиках. Прямое измерение механических характеристик отдельных наноструктур является довольно сложной задачей, поскольку традиционный метод измерения для объемных материалов не применим. В работе [24] сообщается об увеличении модуля Юнга при миниатюризации наноструктур ZnO, тогда как в работе [23] сообщается об

уменьшении модуля Юнга до значений 29 ГПа по сравнению с объемным значением 144 ГПа. Нанонити, полученные в работе [23], были использованы для измерения резонанса, индуцированного электрическим полем.

Электрические свойства наночастиц ZnO имеют большое значение для расширения возможностей их применения в нанoeлектронике. Измерения электропереноса были выполнены на отдельных наностержнях и нанопроволоках ZnO в статьях [25, 26]. Одиночная нанопроволока ZnO была сконфигурирована как полевой транзистор. Нанопроволоки были диспергированы в изопропиловом спирте для структурирования суспензии, а затем нанесены на подложку SiO₂/Si. Фотолитография использовалась для определения диапазона контактных электродов, а подложка из легированного кремния функционировала как электрод заднего затвора. Из-за наличия дефектов, таких как кислородные вакансии и междоузлия цинка, нанопроволоки ZnO, как сообщается, демонстрируют полупроводниковое поведение n-типа.

Исследовательские группы Chu и Li работали над ростом и электрическими свойствами легированного ZnO путем электрохимического осаждения [27]. Они обнаружили, что электрические свойства ZnO зависят от легирующих ионов. В этой работе чистый ZnO демонстрирует резистивное переключение; показано, что дефекты в ZnO являются ключевым фактором, вызывающим резистивное переключение.

Madhuri и его команда проводили измерения электрических свойств пленок ZnO и rGO-ZnO [28]. Контакты создавались с помощью пасты Ag поверх пленок, собранных на подложках SiO₂ (300 нм) / Si. Токи измеряли в темноте и при освещении при УФ-излучении (~365 нм). Вольтамперные характеристики ZnO демонстрируют выпрямляющий контакт Шоттки металл / полупроводник. При смещении на 1В ток во включенном состоянии почти в 7 раз выше, чем в выключенном. Темновой ток, наблюдаемый для rGO-ZnO, почти в пятьдесят раз выше, чем у ZnO. Хотя повышенное значение тока в выключенном состоянии связано с менее резистивной пленкой rGO, присутствие ZnO наглядно демонстрируется в условиях включенного UV излучения. В обоих случаях отмечалось линейное увеличение тока с увеличением напряжения [28].

Rauwel в статье [29] исследовали фотолюминесцентные свойства ZnO и углеродных наноматериалов. Оксид цинка обладает фотолюминесценцией в УФ и видимой частях спектра в зависимости от путей синтеза, размера, формы, глубокого уровня и поверхностных дефектов. Когда наночастицы ZnO объединяются с углеродными наноматериалами, они трансформируются в поверхностные дефекты, управляя которыми можно регулировать фотолюминесцентные свойства ZnO. Более того, эффективная передача энергии от ZnO к углеродным наноструктурам делает их подходящими кандидатами не только в приложениях аккумулялирования энергии, но также и в биосенсорах, фотодетекторах и низкотемпературных тепловизионных устройствах. Было показано, что присутствие наночастиц ZnO вызывает различия в отклике из-за пассивации поверхностных дефектов [29]. Использование наночастиц ZnO

позволило получить излучение на разных длинах волн: оранжевые, синие, зеленые и красные [30].

ZnO сочетает уникальные оптические и пьезоэлектрические свойства с его нетривиальными электрическими характеристиками. Обычно сообщается, что полупроводник II-IV ZnO проявляет проводимость n-типа с высокой подвижностью носителей в диапазоне $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, даже если не был преднамеренно легирован. В ранних исследованиях сообщалось, что дефекты, такие как междоузлия Zn или вакансии O, ответственны за внутренний n-тип материала [31]. Более современные работы [32] утверждают, что вакансии O_2 являются донорами, которые не могут быть ответственны за проводимость n-типа, и что междоузлия Zn являются мелкими донорами, быстро диффундируют, поэтому не стабильны. Вакансии цинка являются глубокими акцепторами с низкими энергиями образования химических связей в условиях, приводящих к росту ZnO n-типа, и поэтому могут компенсировать заряды n-типа [33]. При этом считается, что O_2 , а также антицентры кислорода и цинка имеют слишком большие энергии связи, чтобы существовать в значительных концентрациях в материале [34]. Таким образом, существует консенсус в отношении того, что собственная проводимость n-типа пленок ZnO обусловлена примесями, присутствующими в процессе роста. В зависимости от процесса роста учитывались примеси водорода, фтора или III группы (In, Ga, B, Al) [35]. Для данных примесей III группы было обнаружено, что все они преднамеренно легируют ZnO в n-тип [35] путем замещения междоузлий Zn. Легированный алюминием ZnO коммерчески успешен в качестве прозрачной проводящей пленки для прозрачных электронных приложений [36].

ZnO состоит из химически активных ионов, в результате чего сам материал далеко не инертен. Во-первых, он легко поддается жидкостному химическому травлению, что упрощает обработку эпитаксиальных устройств вплоть до микронного масштаба. Но эта реакционная способность также выгодна с точки зрения изготовления материала, поскольку ZnO легко образует осадки в растворах, и в зависимости от условий реакции возможно широкое разнообразие морфологии, включая нанокolonны, нанопроволоки, наноллисты, нановолокна, наноцветы, наночастицы и квантовые точки, а также трехмерные иерархические структуры, что является одной из причин невероятной популярности наноструктур ZnO в исследованиях [37].

Ввиду высокого соотношения поверхности к объему и поверхностной реакционной способности структуры ZnO рассматриваются как потенциальные фотокатализаторы, будь то фотоны в сенсibilизированных красителем солнечных элементах [38] или биохимические молекулы в биомедицинских сенсорах [39], или молекулы газа в газовых сенсорах. Кроме того, его низкая токсичность, биосовместимость и биоразлагаемость делают наноструктуры и наночастицы ZnO интересными материалами для биомедицинских и экологических систем. При низких концентрациях ZnO растворяется в воде, и порог концентрации растворения быстро увеличивается с уменьшением pH. В таких случаях целесообразным решением может стать соответствующая

конструкция и морфология, иногда дополнительно использующая сверхтонкие поверхностные пассивирующие слои [40].

1.1.2 Свойства оксида меди II

Оксид меди II (CuO), имеющий ширину запрещенной зоны 1,2 эВ и множество физико-химических свойств, в последнее время стал привлекательным материалом во многих областях, таких как преобразование энергии, оптоэлектронные устройства и катализаторы. По сравнению с объемным материалом продемонстрированы улучшенные свойства наноструктур CuO [41]; однако тот факт, что эти материалы еще не могут производиться в больших масштабах, является препятствием для реализации потенциальных возможностей применения этого материала. В этом отношении химические методы представляются эффективными процессами синтеза, которые позволяют получать не только большие количества, но и материалы высокого качества и с улучшенными свойствами [41].

Фактически заявленные значения ширины запрещенной зоны для CuO могут варьироваться [42]; например, для тонких пленок CuO сообщается о ширине запрещенной зоны в диапазоне от 1,56 до 1,85 эВ [43]. Кроме того, изменение ширины запрещенной зоны также может быть связано с квантовым размерным эффектом в различных наноструктурах CuO [44, 45].

В литературе оптическое поведение наноматериалов CuO в основном оценивается методами поглощения, в то время как методы люминесценции, которые являются важными инструментами для исследования электронных переходов в полупроводниках, включая переходы на краях или на краях зоны, использовались редко. Низкая эффективность излучения CuO является основной причиной отсутствия данных о люминесценции наноматериалов CuO [41].

Существует несколько полос фотолюминесценции, обычно описываемых для наноструктур CuO , которые расширяются от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного диапазона; однако наиболее частые пики приходятся на область от 400 до 600 нм. Как правило, излучение глубокого уровня в CuO состоит из зеленого излучения на длине волны около 505 нм и почти желтого излучения на длине волны около 580 нм. CuO по своей природе является полупроводником р-типа из-за наличия вакансий Cu . Однако недавние теоретические расчеты показывают, что, хотя вакансии Cu являются наиболее стабильными дефектами в CuO , они не вносят никаких изменений в электронную структуру CuO [46].

Vila и соавторы [47] наблюдали полосы люминесценции с центрами 1,33, 1,23 и 1,11 эВ в наноматериале CuO и предположили, что излучение с наибольшей энергией соответствует переходу вблизи края зоны в CuO [46, 47].

Помимо излучения в видимой или инфракрасной областях, другие авторы пишут об излучении в CuO УФ-области. Aslani [48] сообщил об излучении вблизи края полосы при 300 нм. Mageshwari and Sathvamoorthy сообщили о нескольких пиках фотолюминесценции при 325, 339 и 356 нм [49] и объяснили разницу пиков излучения фотолюминесценции CuO в соответствии с

различными размерами и формами наноструктур. Этот факт указывает на то, что люминесцентные свойства CuO сильно зависят от морфологии нанокристаллов. Gizhevskii и соавторы [50] изучили влияние температуры и времени отжига во время приготовления образца на фотолюминесцентные свойства нанокристаллов CuO и сообщили о трех основных широких полосах излучения с центрами около 305 нм (4,07 эВ), 505 нм (2,46 эВ) и 606 нм (2,05 эВ) [51 - 54].

Оксид меди отличается от других антиферромагнитных монооксидов переходных металлов, таких как NiO, MnO и CoO, демонстрируя магнитный порядок даже выше своей температуры Нееля. Kimura и другие [55] сообщили, что ферромагнитное или антиферромагнитное упорядочение в монокристалле CuO можно контролировать путем точной настройки угла связи между плоскостями Cu-O-Cu. Считается, что большой валентный угол Cu-O-Cu приводит к большому сверхобменному взаимодействию, благоприятному для антиферромагнетизма, в то время как спиральное упорядочение в определенных кристаллографических направлениях благоприятствует сегнетоэлектрической фазе в том же материале. Из-за сложной зависимости спиновой структуры от температуры CuO обычно имеет два антиферромагнитных перехода при 213 К и 230 К соответственно.

Из отчетов следует, что магнитные свойства наноматериалов CuO могут изменяться в зависимости от размера наноструктур. Например, Punnoose и другие [56] показали, что чувствительность наночастиц CuO обратно пропорциональна их размеру, когда геометрические параметры частиц меньше 10 нм. Магнитное поведение наночастиц CuO размером более 10 нм аналогично объемному материалу.

Однако морфология наноструктур CuO также играет важную роль, поскольку другие авторы показали, что ферромагнетизм может возникать в нанопленках, наностержнях и других структурах большего размера [57, 58]. Например, петля гистерезиса слабого ферромагнетизма наблюдалась при 5 К в нанопластинах CuO, полученных гидротермальным методом синтеза группой Zhao [57].

Использование наноматериалов в биомедицинской сфере во всем мире вызывает повышенный интерес исследователей, благодаря их небольшим размерам, гибкости и большим соотношением поверхности к объему, что делает эти материалы наиболее активными, чем микрообъекты. Известно, что оксиды металлов в наномасштабе проявляют улучшенные свойства, и поэтому в течение последнего десятилетия проводились обширные исследования различных наноматериалов. Наноматериалы на основе оксида меди вызывают интерес из-за их уникальных оптических, тепловых, электрических, химических и биологических свойств, перспективных при создании инфракрасных фильтров для сектора здравоохранения и охраны окружающей среды. Кроме того, антимикробная активность наноматериала CuO позволяет использовать его в качестве материала для терапевтических средств. В настоящее время перед исследователями в секторе здравоохранения стоит серьезная задача по борьбе с лекарственной устойчивостью. В связи с этим изо дня в день продолжают

разработки улучшенных стратегий синтеза, которые включают физические, химические и биологические процессы [58].

Считается, что свойства наночастиц оксида меди, такие как проводимость при высоких температурах, фотоэлектрические свойства и в целом антимикробные свойства, могут найти новое применение в нанотехнологии.

1.2 Методы получения полупроводниковых материалов

1.2.1 Методы синтеза наноструктур ZnO

Методы синтеза наночастиц ZnO классифицируют по возможности управления их физико-химическими свойствами, такими как форма, размер, площадь поверхности, кристаллическая структура и дисперсность. Это привело к разработке большого разнообразия методов синтеза [59], таких как: механохимический синтез [60, 61], процесс осаждения [62, 63], осаждение в присутствии поверхностно-активного вещества [64], золь - гель, сольватермальный, гидротермальный [65], СВЧ-технология [66], эмульсия, метод микроэмульсии, химическое осаждение из паровой фазы [67], молекулярно-лучевая эпитаксия, спрей-пиролиз [68], импульсное лазерное осаждение и другие [59].

Структуры наноразмерного оксида цинка означают, что ZnO можно отнести к числу новых материалов, перспективных для применения во многих областях нанотехнологий [69]. Оксид цинка может быть синтезирован в виде 1D, 2D и трехмерных (3D) структур. Лидирующую группу составляют одномерные структуры, включающие в себя иглы, спирали наностержней, кольца и пружины, ленты, трубки, ремни, гребни и провода [70]. Оксид цинка может быть получен в двумерных структурах, таких как нанопластина. Примеры 3D-структур оксида цинка содержат цветочные, хвойные, снежинки, ежевики, одуванчики и т. д. ZnO обладает наибольшим разнообразием структур частиц среди всех известных материалов [71].

Для синтеза наночастиц ZnO обычно используется обращенная микроэмульсия с различными типами прекурсоров цинка, поверхностно-активными веществами и другими реагентами [72]. Для регулирования размера, формы и оптических свойств цинковых наноматериалов применяются различные виды добавок (например, полиэтиленгликоль) [73]. Помимо размера, во время эксперимента следует учитывать другие важные параметры, такие как гранулометрический состав и степень агломерации.

Известен метод синтеза наночастиц оксида цинка с использованием микроэмульсии этанола. Группа ученых, проводившая впервые данный эксперимент, применила цинк-замещенный ПАВ [74]. Для осаждения оксалата цинка добавляли щавелевую кислоту (мелкий порошок). В данном эксперименте оксид цинка был синтезирован прокаливанием оксалата. Полученные наночастицы имели размер около 12 нм. Подобный подход был применен в другом эксперименте, проведенном Elen и соавторами [75]. Они также использовали замещенное цинком поверхностно-активное вещество, которое играет роль как источника металла, так и стабилизатора микроэмульсии. Этот

метод позволял получать равноосные наночастицы с размерами в диапазоне 10 – 20 нм. К сожалению, кальцинированный цинковый порошок показал большие и плотные агрегаты, поскольку добавление твердой щавелевой кислоты дестабилизирует микроэмульсию, что приводит к образованию крупных частиц неправильной формы.

Золь-гель метод - самый простой метод, позволяющий контролировать размер и морфологию частиц путем систематического мониторинга параметров реакции. Наночастицы ZnO были синтезированы золь-гель методом с использованием дигидрата ацетата цинка ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) в качестве прекурсора и этанола (CH_2COOH) в качестве растворителя, дистиллированной воды в качестве среды роста и гидроксида натрия (NaOH) в качестве катализатора в работе [75]. Результаты показали, что синтезированные золь-гель методом структуры ZnO представляли собой наностержни размером около 84-98 нм. Похожее исследование проводилось в работе [76]. Наночастицы ZnO были успешно синтезированы простым золь-гель методом. Полученные наночастицы ZnO были охарактеризованы с использованием методов XRD, SEM, TEM. Диаметр выращенных наностержней ZnO на основании расчетов по формуле Селякова-Шеррера варьировался от 81 нм до 85 нм, тогда как результаты исследования методом электронной микроскопии показали результат 100-200 нм. Синтезированный нанопорошок ZnO обладал высокой кристалличностью [76]. Наночастицы ZnO со структурой вюрцита были получены золь-гель методом быстро и легко с использованием хлорида и нитрата цинка в качестве прекурсоров командой ученых [77]. Результаты расчета размеров кристаллитов на основании рентгеновских дифракционных спектров методом оценки ширины пика на полувысоте показали, что для плоскости (101) размер кристаллитов зависит от типа прекурсора ($ZnCl_2$ или $Zn(NO_3)_2$) и температуры синтеза (от 50 до 90 °C). Наименьший размер кристаллитов был отмечен при использовании хлорида цинка в качестве прекурсора при самой высокой температуре синтеза, 90 °C. Изображения просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) показывают, что наночастицы оксида цинка были получены с размерами, близкими к 30 нм (300 Å) для базисной плоскости (101). Исследование оптических свойств показывало сильное поглощение в УФ области (300 нм) для образцов, синтезированных из хлорида цинка. Судя по результатам, золь-гель метод - наиболее подходящий метод синтеза наночастиц ZnO с повышенной чувствительностью к УФ-излучению, которые могут быть использованы для производства функциональной керамики [77].

Нанокристаллический чистый оксид цинка (ZnO) был успешно получен механохимическим методом в работе [78], с последующей термообработкой с использованием $ZnCl_2$ и Na_2CO_3 в качестве реагентов и NaCl в качестве разбавителя. Образцы были охарактеризованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (TEM) и рентгеновского дифракционного анализа (XRD). В этой работе исследовалось влияние времени измельчения и температуры термообработки на размер нанокристаллов ZnO. Результаты экспериментов показали, что увеличение времени измельчения может

эффективно уменьшить размер нанокристаллов ZnO. Средний размер кристаллов составляет около 21 нм для нанокристаллитов ZnO при прокаливании измельченного порошка при 600 °C на воздухе и удалении NaCl промывкой. Размер кристалла увеличивается с увеличением температуры термообработки. Обсуждается механизм роста нанокристаллитов [78]. Наночастицы ZnO со средним диаметром около 20 нм были синтезированы в работе [79]. Реакция при комнатной температуре протекала быстро, время реакции составляло около 5 мин. Полученные наночастицы оксида цинка в продукте обладают превосходными свойствами по блокированию УФ-излучения и большим количеством гидроксильных групп на поверхности. Оба эти свойства делают их материалами, пригодными для применения в косметических средствах.

В исследовании [80] наноразмерные частицы ZnO были легко синтезированы путем осаждения дигидрата ацетата цинка в абсолютном этаноле и были охарактеризованы с помощью XRD и SEM. Результаты XRD показали чистую структуру вюрцита со средним размером частиц 26,9 нм для наночастиц. Было замечено, что размер наночастиц ZnO уменьшается при увеличении концентрации раствора. Это наблюдение можно было бы объяснить, рассматривая усиление процессов зародышеобразования наночастиц при высокой концентрации ацетата цинка. Приготовленные наночастицы (2,5 мол.%) использовали в качестве катализатора для быстрого и эффективного синтеза 2-аминотиофенов в условиях отсутствия растворителя. Трехкомпонентная смесь карбонильного соединения, малондинитрила и элементарной серы превращалась в соответствующий 2-аминотиофен с выходами от умеренных до высоких с превосходной селективностью.

Еще одним часто используемым методом синтеза наноструктур ZnO является осаждение при использовании процесса переноса пара. Его можно осуществлять без применения катализатора и с катализатором, что зависит от различий в механизмах образования наноструктур. Данным методом синтеза можно получать широкий спектр наноструктур, таких как нанопроволоки, наностержни, наноленты и другие. Сложные наноструктуры ZnO, такие как наноспираль и наноленты, были синтезированы Конгом и его командой [81]. Они обнаружили, что наночастицы получены в виде лент шириной 10-60 нм, толщиной 5-20 нм и длиной до нескольких сотен микрометров [81]. В таком процессе Zn и кислород или пары кислородной смеси вступают в реакцию друг с другом, образуя наноструктуры ZnO. Есть несколько способов генерировать пары Zn и кислорода. Различают прямой и простой метод, однако они ограничены очень высокими температурами [82]. В процессе синтеза наноструктуры формируются путем конденсации непосредственно из паровой фазы. Несмотря на то, что можно получить различные наноструктуры, этот метод заметно меньше контролирует геометрию, выравнивание и точное расположение наноструктур ZnO [83].

Импульсное лазерное абляционное осаждение - метод синтеза, благодаря которому можно производить наночастицы с узким распределением размеров и

низким уровнем примесей. Yoshitake M. и его коллеги [84] обнаружили в своей работе возможность контроля морфологии жидкой фазы кристаллов ZnO с помощью простого метода, используя водный раствор. Нанопроволоки ZnO были успешно созданы при 50 °C, их размер составляет 50 мкм в длину и около 100 нм в ширину. Полученные нанопроволоки не имеют разветвлений и агрегатов [83].

Контролируемое осаждение - это обычно используемый метод получения оксида цинка ввиду того факта, что он позволяет получить результат с повторяемыми свойствами. Процесс включает быстрое и самопроизвольное восстановление раствора соли цинка с использованием восстановителя для ограничения роста частиц определенных размеров с последующим осаждением прекурсора ZnO из раствора. На следующем этапе прекурсор подвергается термообработке с последующим измельчением для удаления примесей. Разбить образующиеся агломераты очень сложно, поэтому кальцинированные порошки имеют высокий уровень агломерации частиц. Процесс осаждения ограничивается такими параметрами, как pH, температура и время осаждения [84].

Оксид цинка также осаждается из водных растворов хлорида цинка, сульфата цинка и ацетата цинка. В этом процессе концентрация реагентов, скорость добавления субстратов и температура реакции являются определяющими факторами. Sadraei и соавторами с методом Уильяма-Хала были получены наночастицы ZnO среднего размера 30 нм [85].

Порошки оксида цинка с различной морфологией были успешно приготовлены Thanakorn Wirunmongkol [86] путем использования гексагидрата нитрата цинка ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) и гидроксида натрия (NaOH) в качестве исходных прекурсоров при мольном соотношении $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O : NaOH$ 1:2 и 1:10 посредством простого гидротермического синтеза при 60 °C в течение 6 часов. При более низкой концентрации щелочи полученный порошок имел форму короткой призмы с гексагональной фазой. Средний размер частиц составлял около 50 нм. Размер частиц составлял около 30-80 нм в ширину. При более высокой концентрации щелочи микроструктура порошков ZnO изменяется от призмы до формы цветка. Размер частиц порошков ZnO увеличивался с увеличением концентрации щелочи. Авторами отмечено, что порошки ZnO с высокой кристаллическостью могут оказаться полезными в качестве нового фотокаталитического материала для фильтрующих материалов в ультрафиолетовых (УФ) светоизлучателях, катализаторах, варисторах, в качестве полупроводников для прозрачной высокоомощной электроники, устройств на поверхностных акустических волнах, пьезоэлектрических преобразователей, газовых датчиков, автоэмиссионных дисплеев и солнечных батарей [86].

Стабильные наночастицы оксида цинка (ZnO), не содержащие OH, были синтезированы гидротермальным методом [87] путем варьирования температуры роста и концентрации прекурсоров. Образование наночастиц ZnO было подтверждено исследованиями дифракции рентгеновских лучей (XRD),

просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и дифракции электронов на выбранной площади. Было обнаружено, что средний размер частиц составил примерно 7-24 нм. Анализ состава полученных образцов был проведен с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Результаты спектроскопии диффузного отражения (DRS) показали, что запрещенная зона наночастиц ZnO смещается в синюю область по мере уменьшения размера частиц. Были изучены фотолюминесцентные свойства наночастиц ZnO при комнатной температуре. Замечено зеленое фотолюминесцентное излучение наночастиц ZnO, которое может происходить от кислородных вакансий или дефектов, связанных с внедрением ZnO.

Исследования гидротермального метода синтеза наночастиц ZnO [88] показали, что параметры синтеза играют важную роль в определении размера и формы наночастиц. FTIR-исследование выявило влияние параметров синтеза на колебания различных функциональных групп. Анализ XRD и ТЕМ подтвердили изменение структурных свойств наноматериалов в зависимости от времени синтеза и температуры. При повышении температуры синтеза размер кристаллитов уменьшается. При исследовании фотолюминесценции наблюдается смещение в синюю область. Наблюдалось увеличение размера зерна в результате увеличения времени синтеза, что привело к сдвигу фотолюминесценции в красную область. Уменьшение ширины запрещенной зоны наблюдалось для образцов с большим межплоскостным расстоянием. Для этих образцов интенсивность ФЛ оказалась максимальной.

Гидротермальный синтез может быть выбран как подходящий метод для синтеза различных наноструктур со значительными оптическими свойствами. При этом наноцветки и наностержни демонстрируют отличную фотолюминесценцию, УФ-поглощение и высокую ширину запрещенной зоны. Наностержни термически более стабильны, чем наноцветки. Оптические свойства и термическая стабильность являются ключевыми факторами для материалов, используемых для создания солнечных элементов. Основываясь на их оптических свойствах и термической стабильности, авторы предложили, что наностержни и наноцветки, синтезированные гидротермальным методом, являются подходящим материалом для различных слоев солнечных элементов [88].

Из вышесказанного можно сделать обобщение, что методы синтеза оксида цинка подразделяются на химические, физические и биологические. Они оцениваются с точки зрения необходимых химических веществ, условий синтеза, получаемых морфологий и свойств оксида цинка. К химическим методам синтеза оксида цинка относятся метод химического осаждения, микроэмульсия, золь-гель, сольвотермальный и гидротермальный методы. К физическим методам относятся лазерная абляция и высокоэнергетическое измельчение, в то время как биологические методы заключаются в извлечении растительных экстрактов и синтезе в присутствии микробов. Механизмы образования оксида цинка указанными методами основаны на одном или нескольких из следующих процессов: зародышеобразование частиц,

диффузионный рост, оствальдовское созревание, агрегация частиц и спекание. Наиболее влияющими параметрами синтеза в целом являются температура, продолжительность сушки и действие примесей. Более высокие температуры (> 200 °С) обычно приводят к образованию более крупных частиц оксида цинка (> 80 нм); длительное время (> 60 мин) часто приводит к агломерации и спеканию частиц оксида цинка. Однако примеси могут уменьшить степень агломерации. В целом химический способ более предпочтителен из-за его гибкости, которая также связана с большей изменчивостью частиц оксида цинка. Физические методы дают более однородные частицы оксида цинка, но требуют более высоких затрат энергии. Биологические методы являются перспективными в связи с низким расходом химикатов и высоким качеством оксида цинка [59].

1.2.2 Методы синтеза наноструктур CuO

Общеизвестно, что развитие методов синтеза частиц CuO вносит важный вклад в фундаментальные исследования для понимания свойств и реализации приложений наноразмерных материалов. Это позволяет контролировать различные параметры, такие как форма, размер частиц и состав. Многочисленные методы, такие как термическое испарение, сонохимические, золь-гель, гидротермальные и электрохимические методы [89, 90-94] и метод микроволнового облучения [95], были разработаны для синтеза наноструктур CuO различной морфологии, размеров с использованием химических и физических методов.

Зеленый синтез наночастиц - новое направление исследований в области нанотехнологий. Наночастицы меди обладают такими свойствами, как антимикробная активность и дезинфицирующие свойства. Зеленые синтезированные НЧ хорошо подходят для переработки и удаления тяжелых металлов из сточных вод. Они могут решить различные проблемы с качеством воды по всему миру. Синтез наноматериалов с помощью растений экономичен, экологичен и непатогенен. Биомолекулы, необходимые для восстановления и стабилизации ионов металлов, уже присутствуют в растительном экстракте. Наночастицы серебра были синтезированы в течение 10 минут и проявляли антибактериальную активность в отношении бактерий. Синтетические наночастицы меди (НЧ Cu) были использованы в качестве нанoadсорбента для удаления Pb, Na и Diс из проб сточных вод. Наилучшие результаты удаления были получены при температуре 298 К, рН 4,5, в течение 60 мин; процесс адсорбции был эндотермическим [96].

Наночастицы, синтезированные с использованием различных растительных экстрактов, показали различные свойства в зависимости от типа используемых фитохимических веществ. Размер и другие отличительные свойства синтезированного наноматериала зависели от рН раствора, концентрации ионов меди, скорости перемешивания раствора, концентрации растительного экстракта. Проведенное в работе [96] экспериментальное исследование позволило определить оптимальные условия для получения наночастиц, обладающих наилучшими антибактериальными свойствами. Различные

физические свойства наночастиц, такие как форма, размер, площадь поверхности, поверхностная энергия, были необходимы для разделения наночастиц на различные категории в зависимости от их использования. Такие инструменты, как сканирующий электронный микроскоп (SEM) или просвечивающий электронный микроскоп (TEM), позволили определить размер и форму частиц. УФ-видимая спектроскопия была использована для оценки образования наночастиц путем анализа графического представления спектра поглощения. Было обнаружено тонкое покрытие из растительных экстрактов и фитохимических веществ, окружающих наночастицы, что обеспечило свойства полученных наночастиц. Данные образцы продемонстрировали сильные противомикробные и антибактериальные свойства как против грамотрицательных (кишечная палочка), так и против грамположительных (золотистый стафилококк) бактерий, пересекая стенки и разрушая клеточные мембраны, что вызывало гибель клеток. Кроме того, наночастицы показали улучшенные свойства, такие как большая поверхностная площадь и наличие пор, которые способствовали удалению 54% бактерий [96].

Иммобилизация наночастиц меди на мембранах или тканях сделала возможным использование этих наночастиц для фильтрации и дезинфекции воды, а также упростило извлечение частиц. Такие мембраны используются в фильтрах, которые доказали свою эффективность в удалении красителей и ингибировании роста микробов. Количество наночастиц меди, прошедших через фильтр, было значительно ниже допустимого предела для питьевой воды. Проведено изучение воздействия наночастиц меди на человека и водных животных, установлена оптимальная концентрация, в пределах которой наночастицы оказывались безопасными или не оказывали вредного воздействия на исследуемые образцы. Следовательно, использование наночастиц меди, синтезированных экологичным методом для дезинфекции бытовых сточных вод оказалось эффективным, а очищенная вода может быть применена для вторичного использования, например, для очистки, полива растений и т. д., что снизит потребность в воде и обеспечит экономичное решение для дорогостоящих процедур фильтрации, таких как обратный осмос и вредный, а иногда и неэффективный метод хлорирования [97].

Другой эффективный способ синтеза наночастиц оксида меди - это электрохимический метод, который применяется для получения нанокристаллов металлов, таких как ZnO, CuO и т. д. Первые зарегистрированные нанокристаллы CuO были получены с использованием Cu в качестве расходного анода. Используемый электрохимический метод был основан на реакциях, происходящих между электродом и электролитом [98]. При таком подходе электроосаждение происходит на небольшой части электрода, поскольку на его поверхности скапливается химический потенциал. Электрохимический метод входит в группу мягких химических методов получения наночастиц оксида меди [99]. Одним из наиболее заметных преимуществ этого метода является способность контролировать морфологию и размер получаемых наночастиц CuO путем изменения температуры, времени, плотности тока, состава или

напряжения. Zhang и соавторы в работе [100] синтезировали наностержни CuO, варьируя плотность тока от $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ до $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, а затем до $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Заменяв электролитический растворитель, эти авторы получили наностержни CuO диаметром от 20 до 50 нм и длиной от 200 до 300 нм [100]. Jadhav и соавторы также синтезировали CuO NPS, применяя электрохимический метод с использованием медного листа в качестве анода и платинового листа в качестве катода [101].

Использование полиэтиленгликоля также является перспективным материалом при синтезе наночастиц оксида меди. Полиэтиленгликоль - дешевое неионное поверхностно-активное вещество, которое используется для синтеза оксидов металлов. Он также используется во многих биомедицинских приложениях, особенно для доставки лекарств, поскольку данный материал обеспечивает хорошую биосовместимость с содержащей его структурой [102]. Например, Ranjbar-Karimi и его соавторы [103] использовали данное поверхностно-активное вещество для изучения эффектов, вызванных его присутствием, оказываемых на размер и морфологию наночастиц CuO. Наночастицы CuO в работе [103] были приготовлены добавлением раствора гидроксида натрия различной концентрации и растворов ацетата меди в этаноле или в воде. Образец, состоящий из 50 мл (0,05 М) $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 100 мл (0,1 М) NaOH, обрабатывали ультразвуком в течение 1 ч с мощностью ультразвука 30 Вт. Метод привел к получению наночастиц с относительно однородными размерами, средний диаметр которых составил 70 нм [103].

Также к методам синтеза наночастиц оксида меди относится сонохимический метод, который представляет собой простой процесс, состоящий из трех этапов: (1) формирование, (2) развитие, (3) импловзивный коллапс полученных микрополостей. Данный метод предполагает применение ультразвука во время синтеза материала. Suleiman и его команда [104] сонохимическим методом получили наночастицы CuO различной морфологии, используя в качестве прекурсора ацетат меди и поливинилпирролидон, действующий в качестве восстановителя. Karunakaran и др. [105] также синтезировали два набора образцов с помощью сонохимического метода. Первый набор был сформирован CuO и бромидом цетилтриметиламмония, а второй - из наночастиц CuO без цетилтриметиламмония после обработки ультразвуком и прокаливания. Результаты показали, что в отсутствие цетилтриметиламмония наночастицы имеют неправильную форму, и агрегация частиц благоприятна. Karunakaran и соавторы [105] сообщили, что присутствие цетилтриметиламмония способствует образованию кристаллов CuO. Другая группа ученых синтезировала наночастицы CuO сонохимическим методом [106] с последующим прокаливанием при различных температурах от 400 до 700 °C в течение 2 часов. Было обнаружено, что при 400 и 500 °C образование CuO оказалось неполным. Однако при 600 °C и 700 °C авторы наблюдали кристаллизацию и образование однородных наночастиц [106]. Этот метод был использован для создания наночастиц CuO, предназначенных для медицинского применения. В частности, Абрамов и его исследовательская

команда синтезировали наночастицы CuO, которые в последующем были использованы для покрытия раневых повязок и повязок из медицинской хлопчатобумажной ткани [107]. Группой исследователей во главе с Perelshtein был использован сонохимический метод синтеза наночастиц CuO для получения тканей с обеззараживающим покрытием [108]. Эти нанопокрывтия, как было показано, обладают эффективной антибактериальной активностью, поэтому они рассматриваются для развития дальнейших биомедицинских приложений, особенно при создании противoinфекционных поверхностей для медицинских устройств в качестве защитных биопленок.

Наночастицы CuO могут быть синтезированы экономичным, экологичным и легко масштабируемым золь-гель методом, с помощью которого можно получить наночастицы CuO с удельной поверхностной площадью, превышающей 18 м²/г. С этой целью в работе [109] прекурсор, содержащий карбонат меди, осаждали из смешанного раствора ацетата меди и карбоната аммиака, а затем прокаливали при $T \geq 250$ °С. Полученный таким образом нанопорошок CuO состоял из слабо связанных агломератов, которые в свою очередь состоят из агрегированных наночастиц CuO с контролируемым размером в диапазоне 100–140 нм. Размер и форму первичных кристаллитов CuO, а также нанопористость сплавленных агрегатов CuO можно регулировать путем контролируемого изменения степени пересыщения раствора, контролируя рН и концентрацию карбоната.

В работе [110] были успешно синтезированы наночастицы CuO золь-гель методом. Результаты XRD показали, что все образцы, полученные при разной температуре (от 100 до 400 °С), имели чистую фазу CuO без примесей. Размер частиц, рассчитанный по формуле Дебая-Шеррера с использованием данных XRD, составил 27-41 нм для образцов, полученных при 100 - 400 °С соответственно. Оптическая ширина запрещенной зоны, рассчитанная с помощью УФ-видимой спектроскопии, для данных образцов составила 3,51-3,57 эВ. С помощью золь-гель метода можно синтезировать тонкие пленки. Так тонкие пленки CuO были успешно синтезированы в смеси водных растворов Cu(NO₃)₂ и HMT [111].

Исследовано влияние концентрации Cu(NO₃)₂ на топографические, электрические, морфологические, структурные и оптические свойства тонких пленок CuO. Ширина зерен нанолита оказалась равной ~ 100 нм при толщине пленки 5 мкм. Плотно упакованные зерна правильной формы наблюдались на топографическом изображении 5 мкм приготовленной пленки. Как было показано, образование пористости и большей структуры из-за высокой скорости роста приводит к плохим ВАХ. Кроме того, CuO чувствителен к световой энергии и естественным образом поглощает световую энергию, превышающую ширину запрещенной зоны, которая составляет около 1,4 эВ. У образцов, синтезированных при 1 мМ, поглощение пленок оказалось меньше, чем у синтезированных при концентрации 5 мМ. Показано, что все полученные пленки CuO обладали однофазной моноклинной структурой. Кроме того, поверхность пленок становится более гладкой и плотной при увеличении молярной

концентрации. Общие результаты показали, что все образцы CuO представляют собой тонкие и гладкие пленки.

В работе [112] оксид меди был синтезирован микроволновым гидротермальным методом в мягких условиях при низкой температуре в ходе непродолжительного синтеза. Существенное изменение структуры CuO наблюдалось для различных прекурсоров без использования поверхностно-активных веществ или темплатов путем изменения щелочной составляющей (NaOH или NH₄OH) в дополнение к раствору Cu(NO₃)₂·3H₂O. Отмечено влияние минерализующего агента на морфологию образцов. Образец, подщелачиваемый NH₄OH, имел форму агломерированной пластинки, что приводит к квазисферической форме. Образец CuNaO₅, подщелачиваемый NaOH, представлял собой более мелкие пластинки, похожие на пластинки гораздо большего размера. При изучении гетерогенного фотокатализа в присутствии этих образцов отмечено большее влияние морфологии оксида меди, чем поверхностной площади, поскольку подщелачиваемый образец NH₄OH, квазисферические агломераты и меньшая площадь поверхности представляли большую деградацию азокрасителя.

Путем гидротермального метода синтеза без поверхностно-активных веществ получали наночастицы CuO с размером частиц менее 30 нм в работе [113]. Результаты рентгеноструктурного анализа данных образцов показали, что были сформированы моноклинные кристаллы CuO с размером частиц от 14 до 27 нм. На основании исследования образцов методом электронной микроскопии отмечено, что образовавшиеся наноструктуры CuO имели неправильную пластинчатую форму. Результаты FTIR показали присутствие меди в виде оксидов. Результат UV-VIS-NIR соответствует квантовому ограничению, поскольку запрещенная зона увеличивается по мере уменьшения размера частиц. Энергетическая щель в нанопорошке CuO составила 4,2 эВ, что больше, чем сообщалось ранее в других источниках.

Наноструктуры Cu и CuO, успешно синтезированные в работе [113] простым гидротермальным методом с использованием нового набора недорогих реагентов, включая CuSO₄·5H₂O, гидразингидрат и этилендиамин. Продукты после синтеза были проанализированы с использованием SEM, XRD, FT-IR, EDX и DRS. Было исследовано влияние гидразингидрата, этилендиамина, NaOH, температуры и времени реакции на морфологию и размер структур. Затем была оценена фотокаталитическая активность наноструктур CuO различной морфологии по обесцвечиванию метиленового синего с использованием излучения видимого света. Результаты показали, что наночастицы имеют более высокую эффективность, чем наностержни, что связано с большей поверхностной площадью наночастиц по сравнению с наностержнями [114].

1.3 Применение широкозонных полупроводниковых наноматериалов

1.3.1. Применение оксида цинка

Оксид цинка - полупроводник с широкой запрещенной зоной (3,37 эВ), который подходит для различных применений, таких как лазеры, генераторы

энергии, солнечные элементы, газовые датчики [115], полевые эмиссионные устройства, конденсаторы, варисторы, фотокатализаторы [116, 117], прозрачные проводящие покрытия, фотопечать, электрофотография, электрохимические и электромеханические наноустройства, солнцезащитный лосьон (крем), косметическое заживление ран, антигеморрой, антибактериальные средства [118], средства от экземы и в других медицинских приложениях [119]. Порошок ZnO широко используется в качестве добавки во многих материалах и изделиях, включая керамику [120], стекло, цемент, резину, смазочные материалы, краски, мази, клеи, пластмассы, герметики, пигменты, пищевые продукты (источник питательного вещества Zn), аккумуляторы, ферриты и антипирены [121]. Покрытия на основе ZnO были рассмотрены как защитный слой от влаги для образцов древесины, происходящих из хвойных (сосна, пихта) и лиственных (бук, дуб) деревьев [122].

Чтобы решить энергетическую проблему и представить незагрязненную окружающую среду, необходимо появление устойчивых технологий и энергетических ресурсов. Ресурсы возобновляемой энергии, особенно солнечная энергия, являются одним из подходящих кандидатов в качестве экологически чистых источников энергии для снижения или замены мировых энергетических потребностей в ископаемом топливе.

Применение ZnO для солнечных элементов. Солнечная энергия, как привлекательный источник бесплатной и неисчерпаемой энергии, является одним из потенциальных кандидатов на невозобновляемые источники энергии. Есть несколько типов технологий, основанных на солнечной энергии, таких как солнечное отопление, солнечная фотогальваника и солнечное тепловое электричество. Техника фотогальваники, которая преобразует солнечную энергию в электрическую, широко распространена, неисчерпаема и чиста [123]. Применение новых и сложных материалов в передовых технологиях солнечных элементов, а именно сенсibilизированных красителем, перовскитных, многопереходных и квантовых точек, открывает двери для обеспечения эффективного и постоянного преобразования энергии. Ни одна из существующих технологий солнечных элементов почти не достигла гипотетического преобразования энергии из-за ширины запрещенной зоны и потерь термализации и пропускания, которые тесно связаны с характеристиками активных соединений, таких как дефекты. Кроме того, стабильность активных соединений влияет на срок службы или долговечность технологий солнечных элементов.

Идеальные характеристики материалов с переносом заряда, применяемые в солнечных элементах, включают надлежащие уровни энергии, связанные с высокой эффективностью поглощения солнечного света, приемлемой проводимостью, большой подвижностью носителей и эффективным извлечением возбужденных носителей заряда [124]. Материалы на основе оксида цинка с уникальными свойствами, включающими широкую запрещенную зону, высокую подвижность электронов, хорошую стабильность и высокую проводимость, были признаны идеальными материалами для солнечных

элементов. Кроме того, ZnO можно сочетать с материалами с меньшей шириной запрещенной зоны для поглощения света в видимой области, например, с полупроводниками с узкой запрещенной зоной, органическими полимерными материалами и сенсбилизаторами красителей [125]. Перовскитные солнечные элементы представляют собой фотоэлектрохимические системы со структурой, включающей несколько слоев материала для переноса электронов, прозрачную проводящую подложку, слой для переноса дырок, перовскит, поглощающий свет, и нижний электрод из Au или Ag [126].

Композиты ZnO широко используются в качестве слоя для извлечения и транспортировки фотогенерированных электронов. Кроме того, их можно использовать в качестве фотогенерируемой блокировки дырок для подавления рекомбинации зарядов в перовскитных пленках. Что касается ключевой роли композитов ZnO в фотоэлектрических характеристиках перовскитных солнечных элементов в качестве проводящего слоя, важно контролировать их характеристики, особенно морфологию, состояния ловушек, выравнивание энергетических уровней и межфазные характеристики [127].

Светочувствительная солнечная батарея рассматривается как перспективное фотоэлектрическое устройство из-за экономической эффективности, низкой токсичности, эффективности преобразования энергии более 10% и надлежащей долговременной стабильности [128]. ZnO считается лучшим заменителем TiO₂ в светочувствительной солнечной батарее из-за того же сродства к электрону, аналогичной ширины запрещенной зоны и того факта, что ZnO имеет гораздо более высокий диффузионный ток, чем TiO₂, с высокой подвижностью электронов и устойчивостью к фотокоррозии. Более того, несколько конструкций фотоанодов могут быть изготовлены из ZnO различной морфологии для светочувствительной солнечной батареи, возможно, в большей степени, чем из любых других оксидов металлов. Кристаллическая структура ZnO способствует анизотропному росту, что отличается от кристаллической структуры TiO₂, что делает его основным материалом для светочувствительной солнечной батареи с фотоанодами, содержащими наноленты, нанопроволоки или наностержни [128].

Применение композитов ZnO для создания аккумуляторов. Усовершенствование и продвижение аккумуляторов как эффективного устройства хранения заняли столетия, от первого аккумулятора, изобретенного в 1800 году Алессандро Вольта, до литий-ионных аккумуляторов, представленных Sony в 1991 году.

ZnO считается перспективным материалом, используемым в качестве анода в аккумуляторах, из-за его большой гипотетической емкости 978 мАч/г, низкой цены, низкой токсичности, высокой доступности и большого коэффициента диффузии ионов лития. Однако реальное использование ZnO в массовом производстве сдерживается быстрым падением емкости в данных приборах. За счет электрохимического процесса разрядки и зарядки происходит большое объемное расширение, что вызывает потерю разъединения электричества между анодными порошками. Чтобы преодолеть потерю емкости и увеличить срок

службы батареи, было применено несколько стратегий, таких как разнообразие морфологии поверхности, наноструктуры (одно-, двух- и трехмерные), легирование различными элементами [129].

Известно о синтезе электродов, изготовленных из наноллистов оксида цинка, покрытых графитом, в качестве анодного электрода с большой емкостью и стабильностью для применения в литий-ионных батареях. Новый электродный композит был приготовлен гидротермальным способом с последующим термическим испарением. Композиты с более толстым графитовым слоем показали превосходную емкость около 600 мАч/г и наименьшее снижение емкости. Это связано с особым расположением пор микроразмера с правильно взаимосвязанными наночастицами (менее 15 нм), что обеспечивает огромное пространство для принятия изменений объема после процедуры введения/удаления лития. Кроме того, графит важен для стабилизации структуры и формы посредством процедуры разрядки/зарядки при электрохимическом циклировании, что приводит к улучшению удельной емкости и увеличению обратимой емкости наноллистов оксида цинка [130].

Иерархически организованный самособирающийся композит ZnO был синтезирован с помощью оксида графена для улучшения электропроводности ZnO. Результаты показали превосходную обратимую способность, большую долговечность, а также улучшенную производительность синтетического композита. Улучшенные характеристики нового композита были обусловлены уникальной самособирающейся формой, которая демонстрировала большую удельную емкость, большую электропроводность, уменьшенный путь диффузии ионов лития, прочный слой SEI [131].

Фэн и соавторы изготовили различные гибридные композиты ZnO-графен из разного количества графена гидротермальным способом для литий-ионного аккумулятора [132]. Композиты, содержащие 71,45 мас. % графена, показали большую обратимую удельную емкость и идеальную функцию скорости. Кроме того, он имел значительную обратимую емкость 240 мАч·г⁻¹ при низком напряжении отсечки (0,01–1,0 В). Этот выдающийся результат был связан с добавлением графена в композиты, что уменьшает степень расширения в результате процедуры электрохимического циклирования [132].

Сяо и другие синтезировали новый композит, содержащий наночастицы ZnO, спрессованные в трехмерный иерархически углеродный каркас гидротермальным методом [133]. Новый композит показал улучшенную удельную емкость, а также увеличенный срок службы, повышенную производительную скорость. Наночастицы оксида цинка, инкапсулированные в трехмерный макро-/мезопористый углерод, были синтезированы для использования в качестве анодных материалов в литий-ионных аккумуляторах. Полученные композиты показали отличные электрохимические характеристики благодаря своей особой иерархически-пористой морфологии. Более того, специфическая мезопористая структура приготовленных композитов позволила увеличить пространство для изменения объема в процессе зарядки/разрядки. Трехмерная структура на основе углерода увеличила мощность электрода [133].

Применение ZnO для создания суперконденсаторов. Суперконденсаторы были введены как новая категория устройств накопления энергии с высокоэффективными характеристиками ввиду их высокой скорости зарядки-разрядки, более длительного срока службы и превосходной мощности. Сфера применения суперконденсаторов включает резервные источники энергии, экологичный транспорт на базе гибридных электромобилей и другие системы аварийного электроснабжения. Суперконденсаторы делятся на две группы по механизму накопления энергии: электрические двухслойные конденсаторы и псевдоконденсаторы. Электрический двухслойный конденсатор изготавливается как продукт двойного слоя на поверхности электрода. Псевдоконденсатор удерживает заряд на поверхности материала и в объеме по отдельности благодаря механизму двойного слоя и фарадеевской реакции. Следовательно, псевдоконденсатор хранит заряд в 10-100 раз больше, чем электрический двухслойный конденсатор [134].

Конденсаторы собирают электронные и ионные заряды между границей электрода и электролита и углеродными материалами. Обычно в качестве электродных материалов в электрическом двухслойном конденсаторе используются мезопористые углеродные материалы (активированный уголь), а в последнее время - углеродные нанотрубки и графеноподобные материалы.

Однако псевдоконденсаторы накапливают заряды за счет окислительно-восстановительных реакций на поверхности материала электрода, который обычно состоит из оксида металла и проводящих полимеров. Электрические двухслойные конденсаторы имеют более низкую плотность энергии и более высокую плотность мощности по сравнению с псевдоконденсаторами. Электрический двухслойный конденсатор может обеспечить длительный срок службы, но псевдоконденсаторы имеют более высокую удельную емкость. Таким образом, интеграция поведения псевдоконденсаторов и электрический двухслойный конденсатор, построенные на электродах из оксида металла и углеродного композита, может открыть новые горизонты для длительного срока службы и большой удельной емкости [135].

ZnO можно рассматривать как потенциального кандидата для электродов из-за его высокой электрохимической активности, хотя низкая проводимость и циклическая стабильность являются основными проблемами для его применения [136]. Чтобы решить эту проблему и увеличить удельную емкость, гибридные композитные электроды были изготовлены путем загрузки композитных материалов в электродные материалы ZnO [136].

Практическое улучшение является результатом синергетического действия композитов за счет уменьшения размера частиц, увеличения удельной поверхности, повышения пористости и увеличения количества активных центров. Композитные материалы на основе ZnO имеют много преимуществ, в том числе низкую стоимость, безопасность для окружающей среды, высокую электрохимическую обратимость, большую емкость, превосходную плотность энергии и мощности, надлежащую стабильность при циклировании и простой

синтез, что делает их подходящим кандидатом для электрохимических суперконденсаторов [129].

Были проведены обширные исследования основных характеристик композиционных материалов на основе оксида цинка в отношении синтеза, разработки, модификации, а также их применения в системах накопления энергии. Композиционные материалы на основе ZnO продемонстрировали выдающиеся возможности накопления энергии в качестве электродных материалов, используемых в литий-ионных батареях. Оксид цинка обычно считается активным соединением для использования в батареях с преобладающей плотностью энергии 650 Дж. Высокая электропроводность оксида цинка больше, чем у любого другого оксидного материала. Кроме того, композитные материалы на основе ZnO можно использовать в качестве фотокатализаторов для разрушения молекул красителей в видимой области спектра. Морфология, размер частиц, ориентация кристаллов, а также кислородные дефекты – одни из параметров, влияющих на фотодеградацию, а также на долговременную стабильность композитных материалов на основе оксида цинка.

Существует несколько подходов и стратегий для повышения фотокаталитических характеристик оксида цинка, включая изготовление наноструктурированных массивов, интеграцию с другими материалами, такими как благородные металлы, а также легирование и введение углеродных соединений. Было выявлено широкое развитие композитов на основе оксида цинка с различными структурными конструкциями, а также методами синтеза. Точно так же можно было бы провести дополнительные исследования для изготовления нанокомпозитов с различными составами и изучения различных методов определения характеристик в отношении морфологических, структурных и различных применений в устройствах накопления энергии. Низкая стоимость и простота процедур синтеза композитных материалов на основе ZnO делают их возможными и пригодными для будущих применений. Несмотря на то, что было проведено огромное количество исследований по синтезу и разработке композитных материалов на основе ZnO для различных применений в области накопления энергии, необходимо изучать вопрос о том, как повысить долговечность и крупномасштабность производства.

Таким образом, актуальной является задача проведения дополнительных исследований для изучения контролируемых характеристик композитов на основе оксида цинка в области систем накопления энергии [137].

Для коротковолновых полупроводниковых лазерных диодов идеально подходят материалы с широкой запрещенной зоной. В настоящее время синий и ультрафиолетовый лазеры основаны на материалах GaN. Из-за большой энергии связи экситона 60 мэВ, по сравнению с 25 мэВ GaN, ZnO является многообещающим материалом для ультрафиолетовых и синих лазеров. Явление генерации в ZnO происходит за счет экситон-экситонного рассеяния. Различные исследователи наблюдали стимулированное излучение ZnO [138]. При оптической накачке наблюдается вынужденное излучение с поверхности и краев

тонкой пленки ZnO. ZnO имеет высокую экситонную энергию, поэтому при умеренной накачке наблюдается генерация. В связи с чем лазеры на основе ZnO имеют низкое пороговое значение [140].

Сообщалось о низкопороговом стимулированном излучении, индуцированном экситон-экситонным рассеянием, в тонких пленках ZnO, осажденных высокочастотным излучением. Случайное вынужденное излучение тонкой поликристаллической пленки ZnO наблюдали ряд ученых, которые сообщили о поверхностном и краевом излучении при оптической накачке тонкой пленки ZnO, выращенной на сапфировой подложке [141], с наибольшим усилением и наименьшими потерями (в тот период). Случайная генерация с помощью волновода также наблюдалась в эпитаксиальной тонкой пленке ZnO. Хотя существуют различные сообщения о генерации посредством ZnO, отсутствуют сообщения о лазерном диоде на основе ZnO. Ограничение при изготовлении лазерных диодов на основе ZnO заключалось в том, что невозможно было создать стабильную тонкую пленку ZnO p-типа [140].

Для высокопроизводительных электронных и оптоэлектронных устройств очень важен качественный металлический контакт на тонкой пленке ZnO. На электрические свойства полупроводниковых приборов сильно влияет используемый контакт. Металлический контакт на ZnO может быть барьером Шоттки или омическим в зависимости от разницы между работой выхода металла и средством ZnO к электрону. Для контакта Шоттки на тонкой пленке ZnO требуются металлы с высокой работой выхода. Платина, палладий, тантал и золото являются металлами с высокой работой выхода, которые обычно используются для создания контакта Шоттки с пленкой ZnO. Сообщалось, что Pd ($A_{\text{в}} = 5,12$ эВ) и Au ($A_{\text{в}} = 5,1$ эВ) образуют наиболее стабильный контакт барьера Шоттки на тонких пленках ZnO [141]. Омический контакт играет важную роль в работе таких устройств, как солнечные элементы, варисторы и светодиоды. Хороший омический контакт на полупроводниковой пленке характеризуется линейной зависимостью тока от напряжения (ВАХ) и незначительным контактным сопротивлением. Для создания омического контакта на ZnO работа выхода металла должна быть близка к средству ZnO к электрону ($\chi = 4,35$ эВ) [142]. Al, In и титан имеют значения работы выхода, близкие к 4,28 эВ, их удельное сопротивление очень низкое, а контактное сопротивление, образующееся между этими металлами и ZnO, также незначительно. Следовательно, эти металлы могут быть хорошим выбором для создания омического контакта с пленками ZnO.

Мемристор представляет интерес для многих исследовательских групп, поскольку он находит важное применение в таких областях, как энергонезависимая память, оптоэлектроника нейронных сетей, датчики излучения и нейроморфные системы. Есть несколько сообщений о мемристорных устройствах на основе ZnO. Патил и соавторы [143] и группа с Fauzi [144] сообщили о мемристоре на основе ZnO с малой мощностью и быстрым переключением.

Антибактериальное применение наноматериалов оксида цинка. В последнее время нанотехнологии, особенно некоторые наноматериалы с антибактериальной активностью, такие как наночастицы металлов, наночастицы оксидов металлов и углеродные нанотрубки, рассматриваются как новый метод защиты от бактериальных инфекций. Наноразмерный поверхностный эффект и эффект малого размера придают этим материалам уникальный антибактериальный механизм, включающий несколько направлений: генерация активных форм кислорода или высвобождение ионов металлов для разрушения бактериальной ДНК и белка; наночастицы собираются на поверхности мембраны бактериальной клетки и разрушают клеточную мембрану и прерывают трансмембранный перенос электронов [145].

По сравнению с другими антибактериальными материалами, ZnO обладает превосходной биосовместимостью, безопасностью и долгосрочной эффективностью, что делает его пригодным для различных биомедицинских приложений [146]. Более того, наномасштаб запускает в нем уникальный антибактериальный механизм и создает значительный антибактериальный потенциал. Наночастицы ZnO демонстрируют значительный бактерицидный потенциал в отношении различных грамположительных бактерий и грамотрицательных бактерий, таких как кишечная палочка, золотистый стафилококк, синегнойная палочка и клебсиелла пневмонии [147].

Антибактериальный механизм ZnO-NPs. Активные формы кислорода являются наиболее распространенным и широко признанным механизмом антибактериальной активности ZnO-NPs [148]. Активный кислород представляет собой продукт одноэлектронного восстановления кислорода, такой как супероксидный анион O_2^- , гидроксильный радикал OH^- и перекись водорода H_2O_2 . ZnO - полупроводниковый материал с широкой запрещенной зоной. Электроны (e^-) в его валентной зоне переходят под воздействием ультрафиолетового/видимого света, оставляя положительно заряженные дырки (H^+). e^- и H^+ вступают в серию окислительно-восстановительных реакций с кислородом и водой на поверхности частиц ZnO с образованием активной формы кислорода с чрезвычайной химической активностью [149].

Активные формы кислорода могут разорвать химические связи органического вещества бактерий для достижения бактерицидного эффекта. Среди них отрицательно заряженный пероксид не может пройти через клеточную мембрану, OH^- агрегирует на поверхности клеточных мембран бактерий и вызывает разрушение клеточной мембраны, а H_2O_2 может проникать через клеточную мембрану, вызывая повреждение клеточной мембраны и разрушение ДНК и белка в мембране, проявляя бактерицидную функцию [148]. Однако стоит отметить, что некоторые исследования также показали, что ZnO проявляет заметную антибактериальную способность в темноте, и она более значительна при низкой концентрации бактерий [150].

В исследовании [151] массив наностержней ZnO был приготовлен гидротермальным методом и обернут атомарным слоем оксида алюминия для уменьшения образования активного кислорода и выделения Zn^{2+} . Результаты

показали, что в темноте на механическое повреждение клеточной мембраны приходится 56,4% антибактериальной эффективности, а на химическое повреждение, вызванное образованием активных форм кислорода и высвобождением Zn^{2+} , приходится только 37,8%. Хирота и соавторы [152] также продемонстрировали, что наночастицы ZnO обладают устойчивой антибактериальной активностью против определенного вида бактерий в отсутствие света. Эти результаты показали, что при отсутствии света могут быть проявлены дополнительные механизмы для генерации активного кислорода или другие антибактериальные механизмы, не связанные со светом.

Использование ZnO в сельском хозяйстве. Сельское хозяйство является основой экономики, но, к сожалению, сейчас сельскохозяйственный сектор сталкивается с различными глобальными проблемами, такими как изменение климата, урбанизация, устойчивое использование ресурсов и экологические проблемы, такие как стоки, накопление пестицидов и удобрений; человеческое население увеличивается день изо дня, и спрос на продукты питания быстро растет. Ожидается, что к 2050 году население мира увеличится с нынешнего уровня в шесть миллиардов до девяти миллиардов человек. Поэтому необходимо внедрять эффективные методы, чтобы сделать сельское хозяйство более устойчивым [153].

Нанотехнологии занимают доминирующее положение в преобразовании сельского хозяйства и производстве продуктов питания. Нанотехнологии обладают огромным потенциалом для изменения традиционных методов ведения сельского хозяйства. Большая часть агрохимикатов, применяемых для обработки сельскохозяйственных культур, теряется и не достигает целевого участка из-за нескольких факторов, включая выщелачивание, снос, гидролиз, фотолиз и микробное разложение. Наночастицы и нанокапсулы представляют собой эффективные средства для распределения пестицидов и удобрений контролируемым образом, что снижает побочный ущерб. Применение нанотехнологий на фермерских хозяйствах привлекает внимание исследований благодаря эффективному контролю и точному использованию пестицидов, гербицидов и удобрений. Разработка наносенсоров может помочь в определении необходимого количества сельскохозяйственных ресурсов, таких как удобрения и пестициды. Наносенсоры для обнаружения остатков пестицидов обладают высокой чувствительностью, низкими пределами обнаружения, сверхселективностью, быстрым откликом и малыми размерами. Они также могут определять уровень влажности почвы и питательных веществ в почве. Растения могут быстро усваивать наноудобрения. Наноинкапсулированные удобрения с медленным высвобождением могут сократить потребление удобрений и свести к минимуму загрязнение окружающей среды [154].

Наночастицы оксида цинка могут повысить урожайность и рост продовольственных культур. Семена арахиса обрабатывали различными концентрациями наночастиц оксида цинка. Использовалась наноразмерная обработка оксидом цинка (средний размер частиц 25 нм) при концентрации 1000 частей на миллион, которая способствовала прорастанию семян, силе

проростков и росту растений, и эти наночастицы оксида цинка также оказались эффективными для увеличения роста стеблей и корней у арахиса [155].

В качестве удобрения используют коллоидный раствор наночастиц оксида цинка. Этот тип наноудобрений играет важную роль в сельском хозяйстве. Наноудобрение - это питательное вещество для растений, которое представляет собой больше, чем просто удобрение, потому что оно не только обеспечивает растения питательными веществами, но и восстанавливает почву до органического состояния без вредных факторов химических удобрений. Одним из преимуществ наноудобрений является то, что их можно использовать в очень малых количествах. Взрослому дереву требуется всего 40–50 кг удобрений, тогда как для обычных удобрений потребуется 150 кг. Нанопорошки могут успешно использоваться также в качестве удобрений и пестицидов. Урожайность растений пшеницы, выращенных из семян, обработанных наночастицами металлов, в последние годы увеличилась в среднем на 20–25 % [156].

Использование ZnO в качестве катализатора. Оксид цинка (ZnO) - один из наиболее широко используемых эталонных фотокатализаторов в области защиты окружающей среды. Однако большая запрещенная зона ZnO и активная рекомбинация фотогенерированных носителей заряда особенно в структурах наноразмерных параметров ограничивают общую фотокаталитическую эффективность. Это может быть дополнительно преодолено путем модификации электронной зонной структуры ZnO путем гибридизации с материалом с узкой запрещенной зоной, включая металл, оксид металла, углерод и полимер. Действительно, гибридизация ZnO с соответствующими материалами способствовала его сенсibilизации, сдвигая длину волны поглощения в видимую область спектра [158].

В исследовательской работе [159] сообщается о фотокаталитических свойствах ZnO, синтезированного в нескольких формах: тонкие пленки ZnO, полученные методом атомно-слоистого осаждения (ALD), нановолокна ZnO, синтезированные методом электроспиннинга, и наностержни ZnO, полученные путем химического осаждения. Краситель метиленовый синий был использован в качестве типичного загрязнителя для оценки фотокаталитической активности образцов. Все наноструктурированные материалы показали усиление фотокаталитической активности по сравнению с тонкими пленками. Было обнаружено, что наностержни ZnO, нанесенные на тонкую пленку толщиной 3 нм, показали лучшую фотокаталитическую активность.

Thi Anh Tuyet Pham и его команда исследовали фотокаталитическую активность нанокмозитов Ag / ZnO. Наночастицы ZnO и нанокмозит Ag / ZnO были успешно получены простым гидротермальным методом. Наночастицы ZnO имели размер приблизительно 20 нм и могли разлагать загрязнитель при облучении видимым светом, показывая эффективность разложения и скорость реакции 32,7% и 0,003 мин⁻¹ соответственно. Когда Ag вводили в композиты при мольном соотношении Ag / ZnO более 2, ширина запрещенной зоны композита уменьшалась, а эффективность разложения и скорость реакции увеличивались. По сравнению с площадью поверхности и объемом пор композита, увеличение

эффективности разложения в композите в основном зависело от скорости передачи электронов и рекомбинации электронов, в которой энергия запрещенной зоны и содержание Ag играли решающую роль. Эти результаты указывают на высокий потенциал применения композитов для удаления токсичных органических соединений из сточных вод [160].

В работе [161] были исследованы фотокаталитическая активность нанокompозитов ZnO-GO. Нанокompозиты были успешно синтезированы методом осаждения, при этом листы GO использовались в качестве функциональных материалов для фотокатализа. Функциональные группы GO обеспечивают якорные участки для роста сшитых нанопластинок ZnO на поверхности GO. Также была исследована фотодеградацию красителя во взятых пробах воды. Было продемонстрировано, что отожженные нанокompозиты ZnO-GO проявляют лучшую эффективную фотокаталитическую активность, чем чистый ZnO. В оптических условиях скорость разложения достигает 97,6% в течение 90 мин, а константа скорости первого порядка k составляет $0,044 \text{ мин}^{-1}$. Этот эффективный фотокатализатор является прекрасным кандидатом на роль катализаторов фотокаталитического разложения органических красителей.

Chimurala Y. и соавторы сообщили об однокompонентном катализаторе из наночастиц ZnO, синтезированном осаждением с помощью поверхностно-активного вещества при низкой температуре ($60 \text{ }^\circ\text{C}$), для очистки сточных вод от красителей с помощью пьезоусиленного фотокатализа [162]. Было обнаружено, что приложенная к наночастицам ZnO механическая сила значительно усиливает фотокаталитическую деградацию. После тщательной характеристики с помощью различных спектроскопических методов было обнаружено, что органические поверхностные остатки в синтезированном ZnO препятствуют эффективности фотокаталитического разложения. Прокаленные наночастицы ZnO показали лучшие фотокаталитические и пьезоусиленные фотокаталитические характеристики. Кроме того, свойства поверхности ZnO проливают свет на каталитическую активность и механизмы фотокаталитического разложения с пьезоусилением. Следовательно, эффективность фотокаталитического разложения красителя метиленового синего может быть синергетически повышена за счет вибрационной силы с низкой нагрузкой катализатора и более коротким временем реакции. Кроме того, фотокатализатор не только разрушает катионный краситель, но также применим для анионного красителя. Эта работа продемонстрировала, что однокompонентный катализатор в виде наночастиц ZnO может быть альтернативой обычно используемым нанопроволокам и нанолентам ZnO [162].

Использование наноструктурированного оксида цинка в биосенсорах. В последние годы быстрое развитие исследований наноструктур оксида цинка (ZnO) вызвало большой интерес к созданию универсальных биосенсоров на основе наноструктур для медицинской диагностики. ZnO является одним из наиболее многообещающих наноматериалов для изготовления электрохимических биосенсоров благодаря своим многочисленным уникальным свойствам, которые позволяют обнаруживать отдельные биомолекулы [163,164].

Предыдущие работы успешно доказали это уникальное свойство, продемонстрировав успех в определении различных биомолекул, таких как глюкоза [165], холестерин [166], сердечный тропонин T [167], мочева кислота [168], вирус Зика [169] и нуклеиновая кислота [170].

Интересно, что наноструктуры ZnO могут быть синтезированы с помощью различных методов, которые приводят к получению структур различной морфологии [172-175]. Из всего морфологического разнообразия структур ZnO, иерархические структуры обладают самыми уникальными свойствами благодаря своей трехмерности. Благодаря увеличенному геометрическому объему, сильным связывающим свойствам и увеличенной чувствительной поверхности трехмерный ZnO обеспечивает значительно улучшенную чувствительность и эффективность обнаружения [176, 177].

В основном электрохимические биосенсоры образованы тремя основными электродами: рабочим электродом, противоэлектродом и электродом сравнения. [178]. Рабочий электрод состоит из проводящего электрода с иммобилизованным на его поверхности биорецептором, выполняющим роль зонда. Механизм работы электрохимических биосенсоров основан на электроаналитическом методе. Когда мишень биомолекулы приближается к рабочему электроду, происходит индуцированное изменение, придающее ей электрохимическое поведение, которое непосредственно преобразуется в электрический сигнал [178]. Количественное определение можно проводить, контролируя потенциал электрода и измеряя его токовый отклик [179]. Электрохимические методы предлагают уникальные преимущества, такие как быстрое обнаружение, высокая чувствительность и низкая стоимость изготовления. Сообщалось, что данный вид сенсора позволяет осуществлять мониторинг в режиме реального времени и большой контроль по сравнению с другими видами биосенсоров [180]. Электрохимические биосенсоры на основе наноструктур широко используются в диагностике здравоохранения благодаря нескольким преимуществам, таким как высокая чувствительность при низких концентрациях и простота синтеза [181]. На характеристики таких датчиков существенное влияние оказывает морфология сенсорных материалов.

Известно, что 0D структуры ZnO являются отличной сенсорной платформой благодаря большой поверхностной площади [182]. Однако 0D структуры ZnO имеют низкую подвижность электронов из-за множества зерен на границе материала, которые ограничивают перенос электронов. Поэтому для его замены были получены 1D структуры ZnO [183]. Электрохимический биосенсор на основе нанопроволок относится к числу 1D структур, обладающих быстрым и стабильным прямым потоком электронов [184]. Однако он также имеет ограниченную площадь поверхности и ограниченное пространство для обеспечения иммобилизации молекул [183].

Между тем, двумерные наноструктуры ZnO обладают более высокой удельной площадью, но проблема в этом случае заключается в создании плоской наноформы с минимальным рассеянием [183]. Таким образом, был представлен трехмерный ZnO, уникальная морфология которого открыла совершенно новую

эру в исследованиях в области медицинской диагностики. Эти структуры обеспечивают дополнительную площадь поверхности за счет увеличения геометрического объема, что делает их лучшей платформой для иммобилизации биорецепторов. Кроме того, трехмерный ZnO состоит из низкоразмерных наноструктур, которые обеспечивают повышенную эффективность восприятия [185].

1.3.2. Применение оксида меди (II)

Наноструктуры оксида меди (CuO) представляют особый интерес из-за их уникальных свойств и многообещающих применений в батареях, суперконденсаторах, солнечных элементах, газовых сенсорах, биодатчиках, наножидкостях, фотодетекторах, энергетических материалах, полевых выбросах, супергидрофобных поверхностях, в качестве катализаторов для удаления мышьяка и органических загрязнителей сточных вод [186].

Биомедицинские применения. Медь обладает высокой реакционной способностью и может вступать во множество каталитических реакций ввиду наличия широкого диапазона степеней окисления (CuO, CuI, CuII и CuIII) [187]. Эта особенность может быть использована для проектирования и изготовления датчиков третьего поколения для физиологически релевантных электроактивных аналитов, таких как глюкоза, мочева кислота, дофамин, аскорбиновая кислота и L-цистеин. Медь также обладает внутренними антибактериальными, противогрибковыми и противовоспалительными свойствами, которые делают наноматериалы на основе меди подходящим кандидатом для создания устойчивых к микробам медицинских устройств, мазей и повязок. Более того, медь является важным микроэлементом, который необходим в качестве кофактора для нормального функционирования различных метаболических ферментов [188]. Это свойство может быть использовано для синтеза противоопухолевых препаратов, которые вызывают уничтожение опухолевых / больных клеток путем изменения внутриклеточного уровня ионов меди. Благодаря своему небольшому размеру они легко доступны для человеческого клеточного образования микрометрового размера и могут легко взаимодействовать с биомолекулами, присутствующими на поверхности клеток и внутриклеточно [189].

Хотя конкретный механизм антимикробного эффекта, связанный с использованием наночастиц CuO, неизвестен, некоторые механизмы их действия на бактериальные клетки обсуждались. Для большинства наночастиц оксидов, Zhang и соавторы сообщили, что генерация активных форм кислорода в бактериальных клетках усиливается при использовании водных суспензий оксида меди II [190].

Антибактериальная активность наночастиц CuO, по-видимому, различна в зависимости от особенностей бактериальных клеток. Например, их клеточные стенки влияют на антимикробный эффект CuO. Группа ученых с Goyal сообщила, что антимикробные свойства зависят от свойств поверхности и размера наночастиц [191]. Отмечено, что маленькие частицы с большой

площадью поверхности обладают лучшей антибактериальной активностью по сравнению с более крупными. Наночастицы CuO проявили большую антимикробную активность также в отношении *Bacillus subtilis* [191]. Эль-Наххал и другие протестировали антибактериальную активность хлопковых повязок, покрытых CuO NP, и хлопковых повязок, покрытых наночастицами CuS. Оба типа образцов были инокулированы *E. coli* и *S. aureus*, чтобы сравнить противомикробный эффект двух систем покрытия на граммотрицательной и грамположительной модели соответственно. Результаты показали, что образец с CuO проявил более высокую антибактериальную активность, чем образец, покрытый наночастицами CuS, который не показал снижения жизнеспособности тестируемых бактерий [192]. Naika H.R и его исследовательская группа изучили антимикробную активность исходных и отожженных наночастиц CuO против *E. coli*, *Proteus mirabilis*, *Klebsiella spp.*, и их действие было сопоставимо с антимикробной активностью гентамицина в отношении этих штаммов [193].

Солнечные элементы и светодиоды на основе пленок Cu_xO. Пленки Cu_xO являются перспективными материалами для разработки различных типов оптических устройств, включая солнечные элементы на основе красителей и гетеропереходов, а также органических светоизлучающих диодов. Среди различных металлооксидных материалов для использования в солнечной энергии Cu₂O привлекает все больший интерес из-за его теоретической эффективности преобразования энергии 18% и коэффициента поглощения выше, чем у монокристаллического Si [194]. Кроме того, Cu_xO является материалом p-типа по своей природе, однако проблемы самокомпенсации и растворимость легирующей примеси препятствовали синтезу Cu_xO n-типа при создании эффективных гомопереходов для фотоэлектрических приложений [195]. Это связано с тем, что теоретически их внутренняя электронная зонная структура не допускает большего напряжения холостого хода, чем 0,7В [196]. На сегодняшний день самый большой ток короткого замыкания, о котором сообщил Zoofakar и другие, с использованием электроосажденных пленок ZnO и Cu₂O составила 12,7 мА/см² [197].

Помимо ячеек с гетеропереходом, Cu_xO также широко использовался в технологии сенсibilизированных красителями солнечных элементов. CuO обычно используется в качестве блокирующего слоя, который предотвращает реакции рекомбинации, образуя потенциальный барьер между анодом и электролитом, который увеличивает эффективность преобразования энергии устройства [198]. Тем не менее, в других экспериментах использование Cu₂O на фотоаноде продемонстрировало, что он снижает общую эффективность преобразования энергии. Это происходит из-за диссоциации Cu_xO в электролитах на жидкой основе, вызывающей многочисленные внешние дефекты, которые увеличивают рекомбинацию носителей, что приводит к ухудшению фотоэлектрических характеристик.

Cu_xO также используется в органических светодиодах. Для создания эффективных органических светодиодов важно оптимизировать способность инжекции носителей на границе активного слоя и материалов анода. Пленки

Cu_xO обычно используются в качестве слоев для инжекции дырок, для снижения барьера инжекции дырок. Kim и соавторы сообщили о преимуществе использования смешанной стехиометрии CuO и Cu_2O для увеличения производительности органических светодиодов [198]. Смешанная стехиометрия Cu_xO содержит высокую плотность дефектов, таких как кислородные вакансии или несвязанные атомы кислорода, которые действуют как дополнительное энергетическое состояние в запрещенной зоне слоя Cu_xO . Интересно, что, когда энергетические уровни этих щелевых состояний выровнены с высшим уровнем занятых молекулярных орбиталей слоя, транспортирующего дырки, на границах раздела анода не создается потенциальный барьер, что может привести к увеличению эффективности инжекции дырок [198].

Электрохимическое применение Cu_xO . Электрохимические свойства наноструктурированного Cu_xO позволяют использовать его в качестве электродов для литий-ионных батарей. Cu_xO имеет свои преимущества по сравнению с обычными материалами, включая высокую теоретическую емкость и низкую стоимость [199]. Одной из основных проблем с использованием Cu_xO в литий-ионных батареях является большой размер структур, изменение объема во время процессов внедрения / извлечения ионов Li^+ , что приводит к серьезным механическим деформациям и быстрому снижению емкости [200]. В последнее время появились различные отчеты, демонстрирующие литий-ионные батареи с высокой обратимой емкостью и циклической стабильностью путем синтеза нанокомпозитов Cu_xO / графен. Mai и другие сообщили об отличной обратимой емкости 583,5 мА·ч с высокой циклической стабильностью за счет включения наночастиц CuO (30 нм) на листы графена [201]. Графеновые листы служат в качестве проводящей сети для быстрого переноса электронов, а также в качестве буферных пространств для размещения увеличения / сжатия объема CuO во время процесса введения / извлечения Li^+ [201]. Наноструктурирование Cu_xO в полые нано / микроструктуры, такие как сферы, кубы, увеличивает производительность литий-ионных батарей. Например, Park и его соавторы успешно продемонстрировали, что полые наночастицы CuO обладают зарядовой емкостью более 560 мА·ч [202]. Wei и соавторы обсудили и перечислили три основных преимущества полых структур в качестве анодных материалов для литий-ионных батарей [203]. Zhou и другие сообщили об отличных характеристиках литий-ионных батарей за счет интеграции полых наноструктур CuO с графеном [204]. Композиты продемонстрировали длительный срок службы с обратимой емкостью до 640 мА·ч [205].

Применение Cu_xO в качестве фотокатализатора. Cu_xO - многообещающий фотокатализатор, который используется во многих химических процессах, таких как разложение органических загрязнителей и расщепление воды при облучении видимым светом из-за их малой ширины запрещенной зоны и низкой стоимости [206]. При освещении Cu_xO производит пары электрон / дырка, которые могут генерировать гидроксильные радикалы (ОН) из воды. Этот радикал способен минерализовать большинство органических молекул [207]. При разложении воды, основные носители заряда Cu_xO (дырки) окисляют воду до газообразного

кислорода (O_2), в то время как фотогенерированные неосновные носители заряда (электроны) восстанавливают воду до газообразного водорода (H_2). Примечательно, что зона проводимости Cu_xO более отрицательна, чем окислительно-восстановительный потенциал H^+/H_2 , что позволяет солнечному свету производить H_2 из воды [207].

К сожалению, общая фотонестабильность Cu_xO значительно препятствует его прямому применению в фотокатализе [208]. Чтобы преодолеть этот эффект фотонестабильности, Cu_xO обычно соединяется с другими полупроводниками с образованием гетеропереходов, и, как сообщается, TiO_2 является одним из лучших кандидатов для этих целей [209]. Кроме того, наноструктурирование Cu_xO может также значительно улучшить общую стабильность. К счастью, большое отношение площади поверхности к объему, которое обеспечивается наноструктурированием, значительно увеличивает эффективную площадь поверхности, доступную для фотокаталитического взаимодействия [210].

Также в литературе сообщается, что скорость фотокаталитического производства H_2 может быть значительно улучшена в присутствии спирта, который обеспечивает подходящие доноры электронов. Варгеса и соавторы успешно продемонстрировали отличные характеристики фотокатализа Cu_2O для генерации H_2 в присутствии метанола [210]. Они предположили, что метанол ингибирует электронно-дырочную рекомбинацию и частично действует как источник водорода [211]. Ширина запрещенной зоны CuO составляет 1,2 эВ, что делает CuO эффективным материалом для поглощения солнечного света. Однако положение уровня зоны проводимости ограничивает его активность. Yao и его соавторы сообщили, что CuO проявляет высокую фотокаталитическую активность в растворах щавелевой кислоты [211]. Щавелевая кислота, которая является обычным загрязнителем промышленных сточных вод, является сильным восстановителем и действует как донор электронов [212].

Датчики газа на основе наноматериалов оксида меди. Низкоразмерные наноструктуры оксидов металлов привлекли значительный научный интерес из-за их свойств, зависящих от размера и формы, которые можно варьировать в широком диапазоне [213].

Присущее им высокое отношение поверхностной площади к объему делает их идеальными кандидатами для различных сенсорных приложений, включая датчики газа, датчики влажности, фотодетекторы и биосенсоры [214]. Полупроводники на основе оксидов металлов имеют долгую историю научных и промышленных разработок в области химических датчиков, начиная от первоначальных открытий в 1950-х и 1960-х годах и заканчивая непрерывными исследовательскими усилиями до настоящего времени, которые также привели к успешной реализации коммерческих сенсорных продуктов. В то время, как ранние работы были сосредоточены на обнаружении утечек и приложениях для обеспечения безопасности, текущие разработки чаще всего направлены на разработку сенсорных устройств для мониторинга качества воздуха внутри и снаружи помещений с целью селективной классификации газов и количественного определения концентраций загрязнителей окружающей среды.

В дополнение к мониторингу качества воздуха газовые датчики на основе оксидов металлов также являются многообещающими перспективными материалами для биомедицинской диагностики на основе анализа выдыхаемого воздуха. Потенциальные примеры применения включают диагностику диабета (определение ацетона), неприятного запаха изо рта (определение сероводорода) и рака легких [215].

Среди большого количества различных оксидов металлов эти материалы относятся к группе полупроводников с р-типом проводимости, возникающим в результате непреднамеренного легирования ввиду отсутствия стехиометрии [216]. Оксиды меди широко распространены и являются нетоксичными материалами, которые могут быть изготовлены с помощью устойчивых недорогих процессов. Доступны различные синтетические процедуры для получения наноматериалов с высоким качеством кристаллов, включая контроль их размера и формы, что позволяет создавать нанoeлектронные устройства с заданными свойствами. Помимо биохимических сенсоров, оксид меди использовался в различных областях, в частности в фотогальванике, в литий-ионных батареях, при фотокатализе, в электрохромных устройствах, суперконденсаторах, наножидкостях, автоэмиссионных устройствах и для антимикробных применений [197].

Результаты работы устройств на основе оксида меди для обнаружения химических веществ в сухом и влажном воздухе при атмосферном давлении с акцентом на несколько молекул-мишеней, включая такие летучие органические соединения, как сероводород (H_2S), монооксид углерода (CO), диоксид углерода (CO_2), водород (H_2) и оксид азота (NO_x) рассмотрены в работе [217].

Применение оксида цинка в пищевой промышленности. Наночастицы меди также нашли широкое применение в пищевой упаковке [218] и в сельском хозяйстве для улучшения урожая [219]. Таким образом, наночастицы меди имеют широкий спектр применения в области биологических, физических и химических наук.

Производство наночастиц оксида меди из натуральных экстрактов широко используется в области нанотехнологий, поскольку более экологичный процесс обеспечивает лучший результат без каких-либо токсических эффектов. Основная причина использования натуральных экстрактов заключается в том, что они становятся экологически чистыми и не содержат химических загрязнителей, что находит применение в основных областях науки. Для оптимизации процесса синтеза необходимо учитывать правильный метод, время, прекурсор, pH, температуру, время инкубации. Эти методы являются масштабируемыми, более безопасными и стабильными, чем полученные с помощью физических и химических процедур. Активный синтез металлических наночастиц наблюдается благодаря их эффективному применению.

Предпринимаются усилия для получения вторичных метаболитов из природных экстрактов в различных концентрациях, которые действуют как восстанавливающие и стабилизирующие агенты. Также с развитием нанонауки появляются наночастицы на полимерной основе. Эти методы зеленого синтеза

эффективны для уменьшения размера наночастиц, а сам экстракт стабилизирует наночастицы, таким образом, этот метод является полностью экологически чистым и оказывает значительное влияние на проявление противомикробных, противогрибковых, противораковых, каталитических, текстильных, косметических, водных и многих других приложений, которые открывают двери для различных терапевтических и лечебных процедур. Ввиду различной природы биологических объектов концентрация раствора наряду с другими органическими агентами будет влиять на размер, форму и эффективность синтезируемых наночастиц. Проводятся различные исследования для увеличения масштабных методов зеленого синтеза, что может удовлетворить будущие аспекты спроса, влияющего на благосостояние человечества [186].

Все вышеперечисленное свидетельствует об актуальности исследований по разработке контролируемых методов синтеза наноструктурированного оксида цинка и композитов на его основе, определению оптимальных параметров синтеза материалов с заданными свойствами. В связи с этим основными задачами работы являлось синтезировать наночастицы оксида цинка и композитные материалы ZnO/CuO низкотемпературными, низкочастотными методами синтеза, исследовать морфологию, оптические и структурные свойства полученных полупроводниковых материалов в зависимости от параметров синтеза и концентрации компонентов раствора, а также изучить зависимость фотокаталитической активности синтезированных наноструктурированных материалов от их геометрических, оптических и структурных характеристик.

2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Развитие текстильной, лакокрасочной, целлюлозной, пластмассовой, пищевой, косметической промышленности, а также сельского хозяйства и животноводства спровоцировало сброс в реки и грунтовые воды вредных химических органических красителей [220-221]. Данные химикаты не поддаются биологическому разложению, влекут загрязнение окружающей среды, нанося вред как экологическому состоянию водоемов, так и здоровью человека [222]. В связи с этим исследования ученых в последние годы сосредоточены на разработке различных безопасных физических и химических методов удаления органических красителей из сточных вод [223-226]. Одним из них является фотокатализ - это процесс, при котором UV свет используется для активации вещества, изменяющего скорость химической реакции. В качестве фотокатализаторов применяются такие полупроводниковые материалы, как TiO_2 [227-228], CuO [229, 230], Cu_2O [231], чистый и легированный ZnO [232-235], In_2O_3 [236], Fe_2O_3 [237, 238] и др. Таким образом, актуальной является задача разработки недорогого и экологически чистого метода очистки сточных вод от загрязняющих веществ.

Наноструктурированный оксид цинка (ZnO), являясь широкозонным (3,37 эВ) полупроводником n-типа с высокой энергией связи экситона (60 мэВ) [239], активно используется в качестве солнечных элементов [240, 241], фотокатализаторов [242, 243], газовых сенсоров [244, 245], оптоэлектронных [246] и фотонных устройств [247, 248]. Существуют различные методы синтеза наночастиц ZnO , включая осаждение [249], пиролиз [250], гидротермальный [251] и золь-гель методы [246, 252], термическое испарение [253], механохимические [254] и другие [255].

В данной работе разработаны высокоэффективные низкочастотные экологически безопасные методы синтеза фотокаталитически активных наноструктурированных материалов на основе оксида цинка методом химического осаждения, золь-гель, низкотемпературным гидротермальным методами, а также методом термического разложения.

2.1 Метод химического осаждения оксида цинка

Нанопорошки ZnO были получены низкочастотным методом химического осаждения из водного раствора. Раствор роста содержал дигидрат ацетата цинка $(CH_3COO)_2Zn \times 2H_2O$ и гидроксид натрия $NaOH$, растворенные в дистиллированной воде. Концентрация ацетата цинка ($ZnAc_2$) составляла 0.1M. Изначально соль и щелочь были растворены в воде по отдельности в течение 30 минут. Для формирования наночастиц оксида цинка (ZnO NPs) раствор гидроксида натрия при комнатной температуре покапельно добавлялся в стакан с раствором ацетата цинка, после чего весь раствор тщательно перемешивался на магнитной мешалке в течение 15 минут при комнатной температуре. Полученный осадок был тщательно промыт дистиллированной водой, отделен центрифугированием, а затем высушен в сушильном шкафу при $100^\circ C$ в течение 12 часов. Полученные порошки ZnO подвергались финишному отжигу в муфельной печи при температуре $450^\circ C$ в течение часа. Концентрация щелочи

варьировалась от 0.14М до 2М. В разделе 3.2 представлены результаты исследования образцов ZnO, синтезированных данным методом с различной концентрацией щелочи ZP20 (0.14М), ZP15 (0.27М), ZP19 (0.4М), ZP22 (0.53М), ZP26 (0.7М) и ZP23 (1.06М).

2.2 Синтез наностержней ZnO

Наноструктурированные слои оксида цинка были синтезированы методом химического осаждения. Первоначально стеклянные подложки были тщательно очищены дистиллированной водой, а тонкий затравочный слой ZnO (~ 1–10 нм) был нанесен на подложки золь-гель методом. Раствор золя был приготовлен путем растворения 0.4г ацетата цинка ($Zn(CH_3COO)_2$) в 10 мл этилового спирта при тщательном перемешивании на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 2-х часов. Равномерное распределение золя на поверхности подложек достигалось путем нанесения нескольких капель раствора на подложку, закрепленную на горизонтальном столике, с последующим вращением столика со скоростью ~2000 об/мин в течение 5 минут. Сушка при 110°C и финишный отжиг при температуре 450°C в течение 60 минут в муфельной печи приводили к формированию равномерного по всей поверхности подложек затравочного слоя.

Синтез проводился в стеклянном стакане на паровой бане в течение 2–х часов (рисунок 1) на магнитной мешалке с подогревом при температуре 90°C.



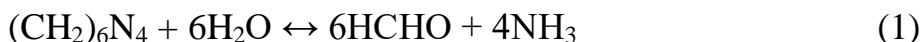
Рисунок 1 – Установка для синтеза наностержней ZnO

Рост стержней ZnO осуществлялся в эквимольном растворе, содержащем 75мМ нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ (Sigma Aldrich) и 75мМ гексаметиленetetрамина $C_6H_{12}N_4$ (НМТА, Sigma Aldrich), растворенные в

дистиллированной воде (18,2 МОм×см). Образцы располагались под небольшим углом к вертикали, лицевой стороной обращенные к стенкам стакана. По окончании синтеза образцы были промыты дистиллированной водой и затем высушены в сушильном шкафу при температуре 110–115 °С.

Термический отжиг проводился при атмосферном давлении на воздухе в интервале температур от 100 °С до 450 °С в кварцевой трубчатой печи. Плазменная обработка в атмосфере водорода (Н-обработка) проводилась в кварцевом цилиндрическом реакторе с внутренним диаметром 30 мм. Во время обработки водородной плазмой частота ВЧ-генератора, мощность ВЧ-источника и давление разряда поддерживались на уровне 27.12 МГц, 15 Вт и 70 Па соответственно. Плазменная обработка проводилась при комнатной температуре без преднамеренного нагрева подложки; однако температура подложки при обработке в водородной плазме незначительно повышалась до ~ 60 °С из-за поглощения высокой частоты.

Существует предположение, что при этом происходят следующие химические превращения между $Zn(NO_3)_2$ и НМТА [255]:

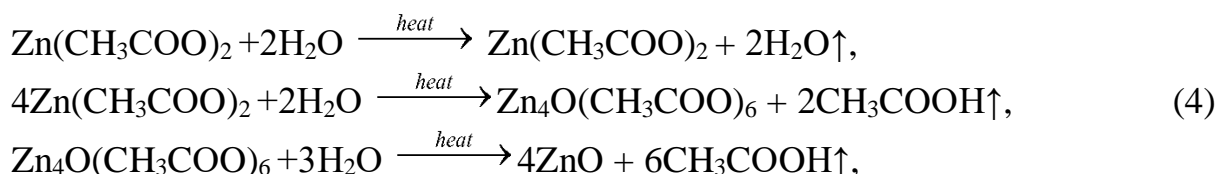


В процессе синтеза ионы гидроксида образуются посредством разложения НМТА и затем реагируют с Zn^{2+} , образуя тем самым наностержни ZnO на поверхностях зародышей или затравочного слоя на подложке.

Для каждой группы образцов были исследованы морфология, оптические, структурные, электрические, фотокаталитические свойства и фотолюминесценция. Результаты и анализ полученных данных представлены в разделе 3.3.

2.3 Синтез ZnO методом термического разложения

Синтез наночастиц ZnO NPs осуществлялся при термическом разложении дигидрата ацетата цинка $(CH_3COO)_2Zn \times 2H_2O$ в муфельной печи в атмосфере при температурах 400°С и 700°С, продолжительность отжига составила 2, 4, 6 и 10 часов. Ацетат цинка помещался в керамический тигель, прикрытый керамической крышкой. При этом масса полученного образца ZnO NPs составляла (1/4 - 1/3) от массы ацетата цинка. Согласно [247], основная потеря веса происходит из-за сгорания ацетона $((CH_3)_2CO)$ и углекислого газа (CO_2) в прекурсор. Процесс, происходящий при образовании ZnO, можно объяснить следующими реакциями [247]:





Данным методом синтезированы образцы при температуре 400°C: #1 (продолжительность отжига 2 часа), #2 (продолжительность отжига 4 часа), #3 (продолжительность отжига 6 часов), #4 (продолжительность отжига 10 часов), при температуре 700°C: #5 (продолжительность отжига 2 часа), #6 (продолжительность отжига 4 часа), #7 (продолжительность отжига 6 часов), #8 (продолжительность отжига 10 часов). Результаты исследования свойств данных образцов представлены в разделе 3.4.

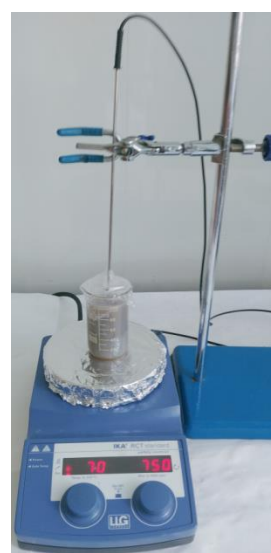
2.4 Синтез нанокompозитов ZnO/CuO методом химического осаждения

Наноструктурированные композиты ZnO/CuO были синтезированы методом химического осаждения в двух водных растворах роста. Первый раствор содержал хлорид цинка ZnCl₂ 2.0 мМ, сульфат меди CuSO₄×5H₂O и 10.0 ммоль NaOH. Синтез осуществлялся в герметично закрытом стеклянном стакане на водяной бане в течение трех часов при температурах 80°C (образец ZCP#1), 75°C (образец ZCP#2), 70°C (образец ZCP#3), уровень pH при этом был равен 11.

Для второй серии экспериментов был использован водный раствор, содержащий хлорид цинка ZnCl₂ с концентрацией 20.0 мМ, сульфат меди CuSO₄×5H₂O с концентрацией от 0.1 до 1 мМ и 0.1 мМ NaOH. Содержание сульфата меди в растворах для синтеза представленных образцов составило: ZCP#5 – 1.0 ммоль, ZCP#6 – 0.5 ммоль, ZCP#7 – 0.1 ммоль. Синтез проводился в закрытом стеклянном стакане на водяной бане в течение 3-х часов при температуре 70°C (рисунок 2).



а



б

а – начальный этап синтеза, б – финишный этап

Рисунок 2 – Установка для химического осаждения образцов ZnO/CuO

По окончании синтеза полученные образцы были тщательно промыты дистиллированной водой, затем проведена декантация центрифугированием и сушка при температуре 125°C в течение 12 часов.

В разделе 3.5 представлен анализ морфологии, структурных, оптических, фотолюминесцентных и фотокаталитических свойств композитов ZnO/CuO.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Используемое оборудование для проведения исследований

Элементный состав и морфология образцов ZnO и композитов на его основе, полученных гидротермальным методом, методом термического разложения и методом химического осаждения были изучены на электронных растровых микроскопах Quanta 200i 3D (FEI Company) с вольфрамовым катодом прямого накала и JSM-6490 LA (JEOL). Для проведения микрозондового анализа полученных образцов использовались электродисперсные приставки к микроскопам с предельным пространственным разрешением порядка ~ 3 и 10 нм соответственно.

Кристаллическая структура полученных образцов была исследована с использованием рентгеновского дифрактометра X'pertMPD PRO PANalytical.

Двухлучевой UV/Vis спектрофотометр Lambda 35 (PerkinElmer) использовался для исследования спектров поглощения синтезированных образцов. В работе были синтезированы наночастицы и тонкие пленки со слабым поглощением. В связи с этим исследование спектров поглощения проводилось в дифференциальном режиме по сравнению с чистой стеклянной подложкой.

Спектры рамановского рассеяния были исследованы на микроскопе NTEGRA SPECTRA (NT-MDT) с системой рамановского отражения. Возбуждение осуществлялось синим лазером на длине волны 473 нм.

Исследование электрических характеристик образцов проводилось на установке HMS-3000 (ECOPIA) по измерению удельного сопротивления, а также эффекта Холла методом Ван дер Пау при постоянном токе. Индукция постоянного магнита составляла 0,55 Тл. Для измерения полученные образцы крепились при помощи прижимных контактов за площадки, нанесенные вакуумным напылением алюминия по углам образцов.

Спектрофотометр Cary-Eclipse (Agilent), оснащенный двумя сканирующими быстрыми монохроматорами, использовался для исследования спектров фотолюминесценции образцов. Измерения проводились при комнатной температуре. Ксеноновой лампой, пульсирующей с частотой 80 Гц, осуществлялось оптическое возбуждение на длине волны 295 нм. При помощи внутреннего оптического фильтра, входного монохроматора, а также полосового интерференционного фильтра FF01-292/ 27-25 (Semrock) с оптическим пропусканием 80%, установленным между образцом и источником света вырезалась полоса возбуждения в широком спектре ксеноновой лампы. Центр полосы пропускания приходился на 292 нм, ширина полосы составляла 27 нм. Это обеспечивало измерение слабых спектров ФЛ и приводило к эффективному подавлению отраженного света.

Синтезированные тонкие пленки оксида цинка были исследованы методом спектроскопии импеданса с помощью измерителя иммитанса Z500P. Измерение импеданса пленок ZnO проводилось в диапазоне частот 1 Гц – 500 кГц с помощью импедансметра Z500P.

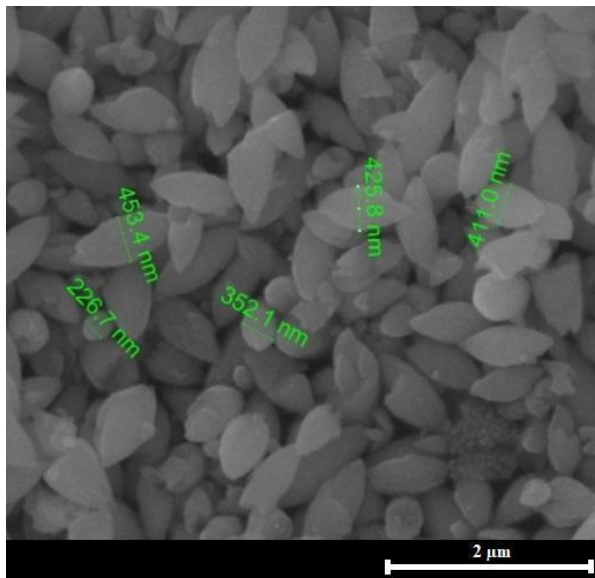
Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получали на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100, работающем при ускоряющем напряжении 200 кВ.

3.2 Свойства ZnO, синтезированного методом химического осаждения Морфология нанопорошков ZnO

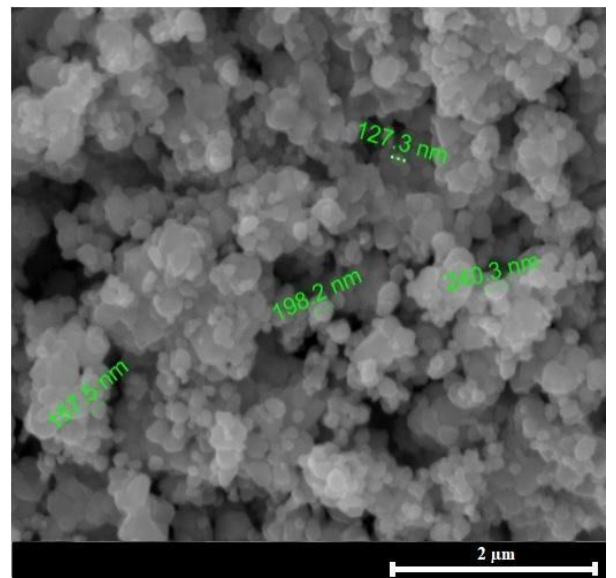
На рисунке 3 представлены результаты исследования морфологии образцов ZnO, полученных согласно описанию, данному в разделе 2.1, с различными значениями стехиометрии методом сканирующей электронной микроскопии. Результаты исследования показали, что увеличение концентрации щелочи в растворе роста при неизменных остальных параметрах синтеза влечет уменьшение геометрических параметров синтезированных частиц ZnO (Таблица 1). Так, при концентрации 0.14M NaOH в растворе роста образуются крупные заостренные продолговатые частицы (рисунок 3а), при концентрации 0.27M – менее крупные частицы неправильной сферической формы (рисунок 3b), при (0.4-0.7) M ZnO растет в виде тонких 2D пластин (рисунок 3 с-е). Увеличение концентрации щелочи в растворе роста позволяет получать более тонкие 2D структуры ZnO, однако при высокой концентрации NaOH происходит слипание частиц ZnO (рисунок 3 f).

Таблица 1 – Физико-химические свойства образцов.

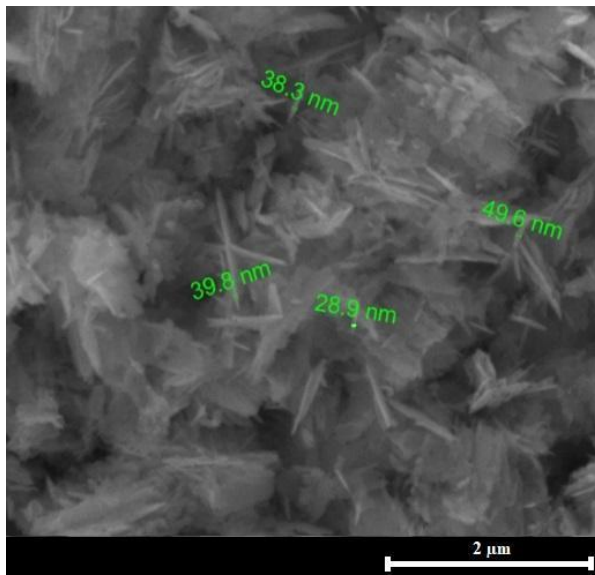
Образец	СЭМ		Длина/ толщина, l/d	Параметры ячейки, Å	
	Толщина d, нм	Длина l, нм		a	c
ZP 20, 0.14M NaOH	315±20	1000±20	3.2	3.252	5.213
ZP 15, 0.27M NaOH	120±5	400±5	3.3	3.252	5.211
ZP 19, 0.4M NaOH	32±5	1000±5	31.25	3.253	5.209
ZP 22, 0.53M NaOH	33±5	800±5	23.5	3.251	5.207
ZP 26, 0.7M NaOH	33±5	605±5	18.3	3.251	5.208
ZP 23, 1.06M NaOH	80±5	250±10	3.1	3.252	5.213



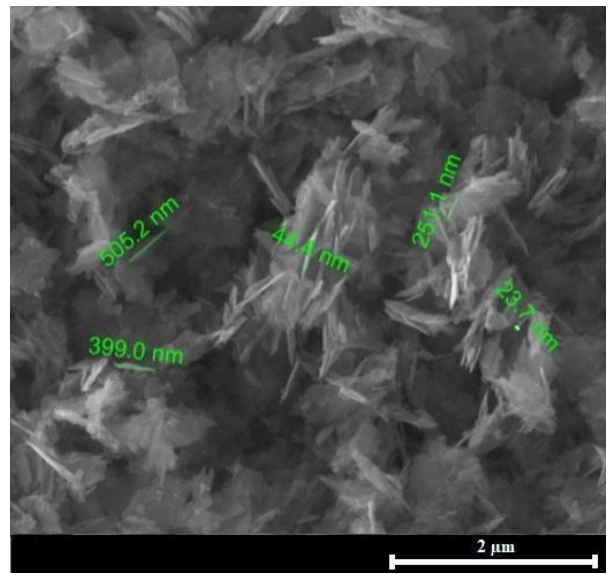
a



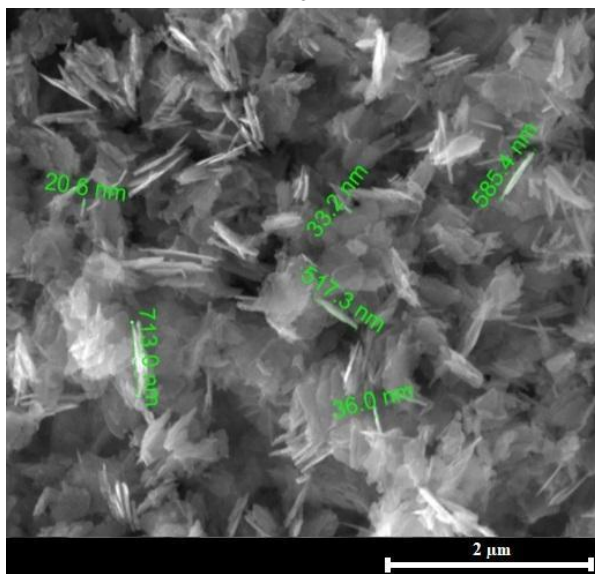
b



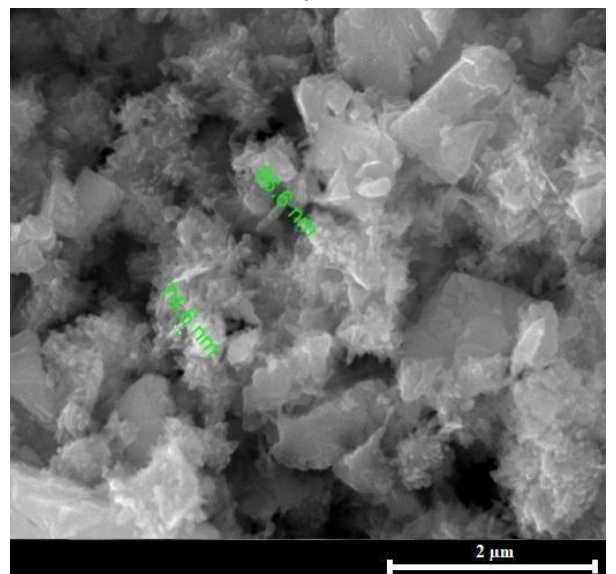
c



d



e



f

Рисунок 3 – СЭМ образцов ZnO: а – ZP20, б – ZP15, с – ZP19, д – ZP22, е – ZP26, ф – ZP23.

Из таблицы 1 видно, что при увеличении содержания гидроксида натрия в растворе до 0.4 М отношение длины частиц ZnO к их толщине (l/d) постепенно растёт, при дальнейшем же увеличении концентрации NaOH оно начинает уменьшаться. Наибольшим соотношением длины частиц к их толщине обладает образец ZP19.

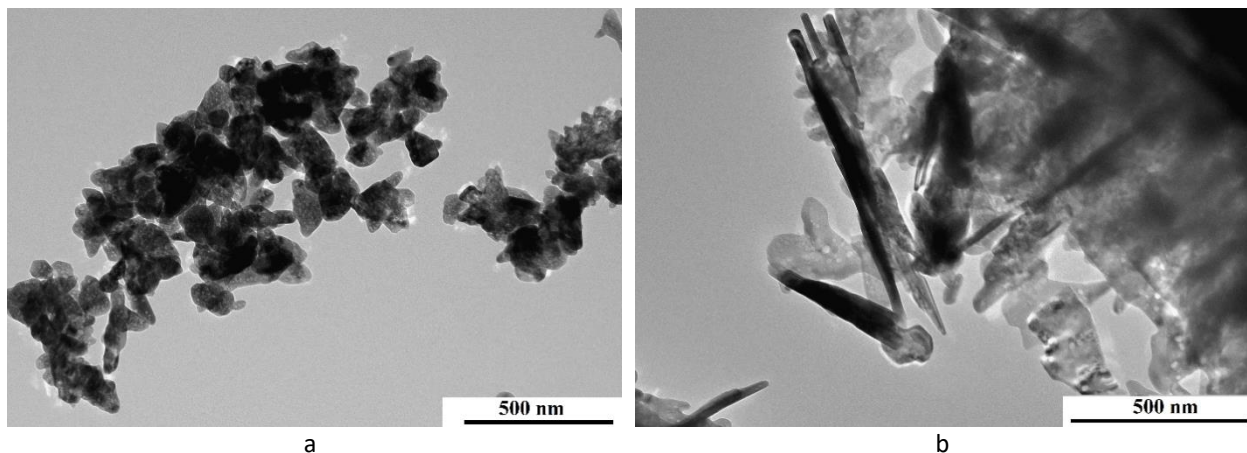


Рисунок 4 – ПЭМ изображения образцов ZnO: а – ZP 15, б – ZP 19.

Результаты анализа образцов ZP 15 и ZP 19 с различной морфологией методом ПЭМ (рисунок 4) соответствуют СЭМ-изображениям (рисунки 3б и 3с).

Структурные свойства нанопорошков ZnO

Измерения XRD были выполнены при одних и тех же условиях для всех образцов (рисунок 5).

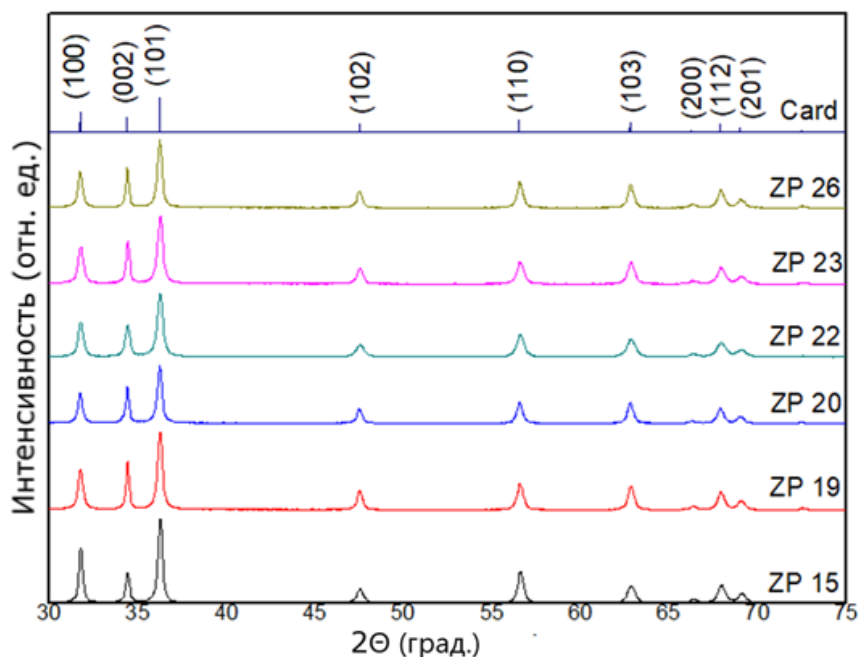


Рисунок 5 – XRD спектры синтезированных образцов ZnO.

Пики XRD отмечены в соответствии с эталонными спектрами ZnO (JCPDS Card No. 80-0075) структуры вюрцита.

Среди всех дифракционных пиков особенно выделяется интенсивный рефлекс (101) (рисунок 5), демонстрирующий кристаллическую природу нанопластинок. Высокая степень упорядочения вдоль направления (101) оказывает существенное влияние на значение соотношения длины частиц к их толщине [256]. Все синтезированные образцы рассмотренной серии демонстрируют незначительное различие в интенсивности и ширине дифракционных пиков.

Расчеты размеров кристаллитов ZnO на основании XRD-анализа для наиболее интенсивного пика (101), проведенные по формуле Селякова - Шеррера,

$$D = k\lambda / \beta \cos \theta, \quad (5)$$

где $k=0.89$ – безразмерный коэффициент (постоянная Шеррера), $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ – длина волны излучения $\text{CuK}\alpha$, θ – угол дифракции, а β – ширина рефлекса на полувысоте в радианах, соответствуют результатам исследования электронной микроскопии. Все исследуемые образцы ZnO демонстрируют гексагональную структуру вюрцита с пространственной группой $R\bar{3}m$ [257, 258]. Достигнута хорошая кристалличность, поскольку все дифракционные рефлексы хорошо совпадают с эталонным образцом (карта JCPDS № 80-0075) с параметрами решетки $a - 3.2539 \text{ \AA}$ и $c - 5.2098 \text{ \AA}$.

Оптические свойства нанопорошков ZnO

Оптические характеристики материалов позволяют прогнозировать возможное поведение фотокатализаторов под действием УФ освещения. Спектры оптической плотности исследуемых образцов, измеренные на двухлучевом спектрофотометре UV/Vis Lambda 35 (PerkinElmer), приведены на рисунке 6.

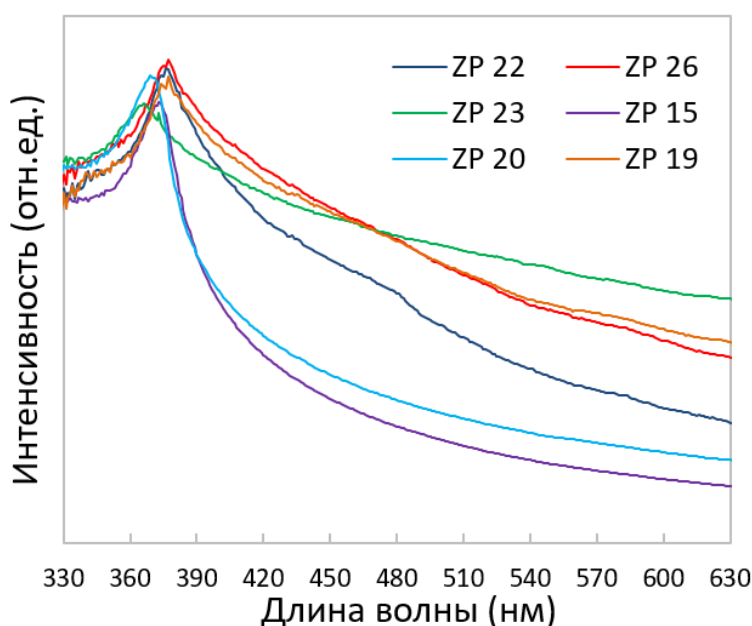


Рисунок 6 – Спектры оптической плотности синтезированных образцов ZnO.

Спектры поглощения образцов характеризуются пиком поглощения в области 360-390 нм. В области 375 нм присутствует пик экситонного поглощения, что немного выше, чем 369 нм - длина волны, соответствующая экситонному резонансу ZnO. Незначительное смещение могло произойти ввиду искажения решетки из-за примесей или дефекта решетки. Все образцы с наночастицами ZnO демонстрируют прозрачность в видимой области спектра и поглощают свет в УФ-диапазоне.

Фотокаталитические свойства нанопорошков ZnO

Изучено влияние концентрации щелочи в растворе на морфологию, структурные, оптические и фотокаталитические свойства синтезированных образцов ZnO в отношении красителя родамина-В (RhB) под воздействием УФ-освещения. Родамин В ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) – токсичный флуоресцентный искусственный краситель, широко применяющийся в промышленности: при производстве цветного картона, бумаги, для окрашивания кожаных изделий. Родамин-В является одним из наиболее активно используемых красителей в текстильной промышленности. Значительная часть косметических средств, преимущественно декоративных, имеющая красноватые оттенки, также изготавливается с использованием данного красителя.

При фотокатализе генерирование электронно-дырочных ($e^- - h^+$) пар между зоной проводимости (CB) и валентной зоной (VB) ZnO NPs, обладающих большой поверхностной площадью, под действием УФ-излучения приводит к деградации родамина-В [259 - 261]. Согласно механизма фотокатализа, детально описанного в [262 - 264], фотогенерируемый e^- сначала, поглощая энергию, превышающую E_g , перемещается из заполненной валентной зоны (VB) в зону проводимости (CB) ZnO. Этот фотоиндуцированный процесс рождает электронно-дырочную пару (e^- / h^+). Затем e^- перемещается к поверхности ZnO и поглощается O_2 , что позволяет получить супероксидный анион $\bullet O_2^-$, и одновременно протонирование дает $HO\bullet$ радикалы, а h^+ в VB мигрирует обратно к поверхности ZnO и реагирует либо с H_2O или с OH^- , что позволяет получить такие активные вещества, как $OH\bullet$.

Образовавшиеся гидроксильные радикалы и супероксид-анионы, являясь наиболее мощными промежуточные соединениями - окислителями, атакуют молекулы RhB, адсорбированные на поверхности наночастиц ZnO, вызывая разложение молекул красителя. Промежуточные соединения в конечном итоге превращаются в CO_2 , H_2O и минеральные кислоты, как показано на схеме 7.

Для исследования фотокаталитической деградации красителя в присутствии синтезированных ZnO NPs под действием ультрафиолетового излучения в водный раствор RhB, содержащий 0.16 мг RhB на 1 л дистиллированной воды, добавляли 9 мг образца ZnO. Раствор обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 30 мин с последующим перемешиванием на магнитной мешалке при комнатной температуре. Ультрафиолетовое освещение обеспечивала ртутная дуговая лампа (LH Germany UL Q 14W 4P SE) мощностью 14Вт.

Ртутная лампа помещалась в колбу с приготовленным раствором красителя. На рисунке 8 показаны спектры деградации водного раствора RhB-красителя на

поверхности синтезированных образцов ZnO. Забор проб раствора RhB для измерения спектров оптического поглощения осуществлялся через каждые 30 минут в течение 2.5 часов. Из рисунков видно, что максимум интенсивности поглощения исходного раствора RhB с порошком ZnO приходится на 554 нм.

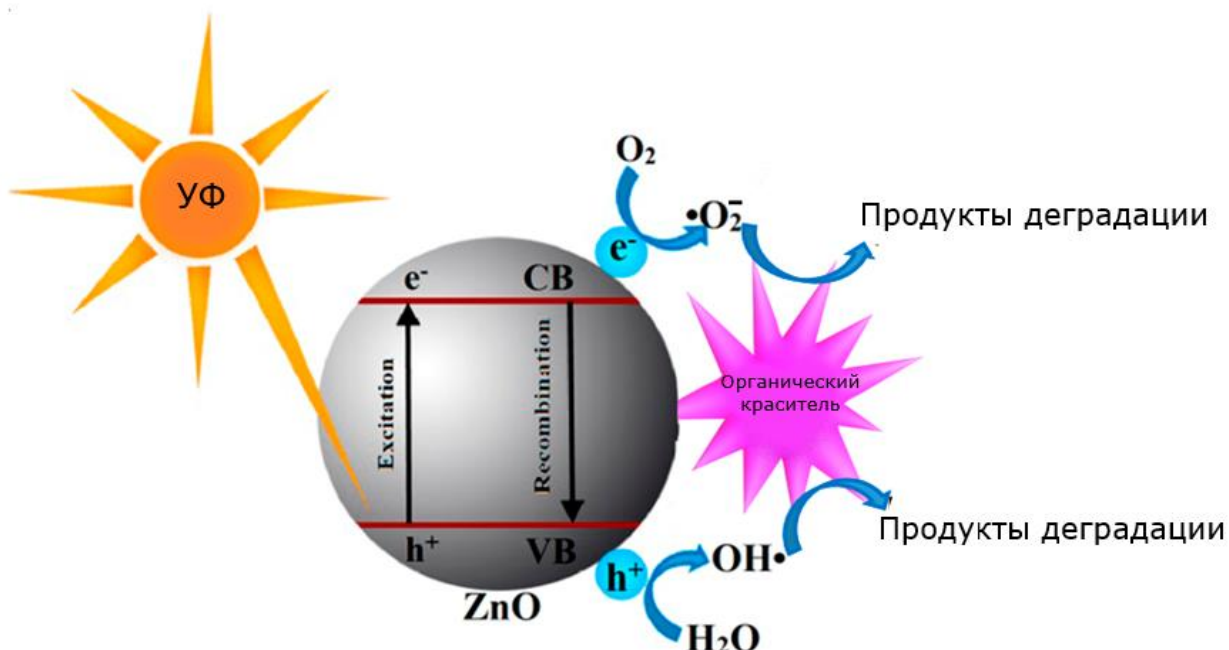


Рисунок 7 – Схема механизма распада RhB на поверхности ZnO NPs [265].

С увеличением времени экспонирования интенсивность поглощения RhB постепенно снижается в присутствии ZnO NPs, что свидетельствует об уменьшении концентрации красителя RhB. Относительная концентрация красителя RhB уменьшается с увеличением времени экспозиции, при этом для всех представленных образцов краситель RhB значительно деградирует на поверхности ZnO NPs под действием УФ освещения в первые 30 мин экспозиции.

Отмечено, что при увеличении содержания щелочи в растворе роста с 0.14M (ZP20, рисунок 8a) до 0.4M (ZP19, рисунок 8c) фотокаталитическая активность образцов ZnO растет, при дальнейшем увеличении концентрации NaOH фотоактивность снижается (ZP23, рисунок 8f).

Для количественного анализа фотокаталитической активности отношение $R=C/C_0$ представлено на рисунке 9a как функция от времени экспозиции, где C – концентрация красителя после облучения его УФ-излучением при максимальной интенсивности (554 нм), C_0 – начальная концентрация красителя. Величина скорости фотодеградаци k ZnO NPs была оценена с использованием кинетической модели, предложенной Ленгмюром – Хиншелвудом [266 - 268]:

$$\ln(C / C_0) = -kt \quad (6)$$

Отсюда

$$k = \frac{\ln R}{-t} = \frac{\ln(C_0/C)}{t} \quad (7)$$

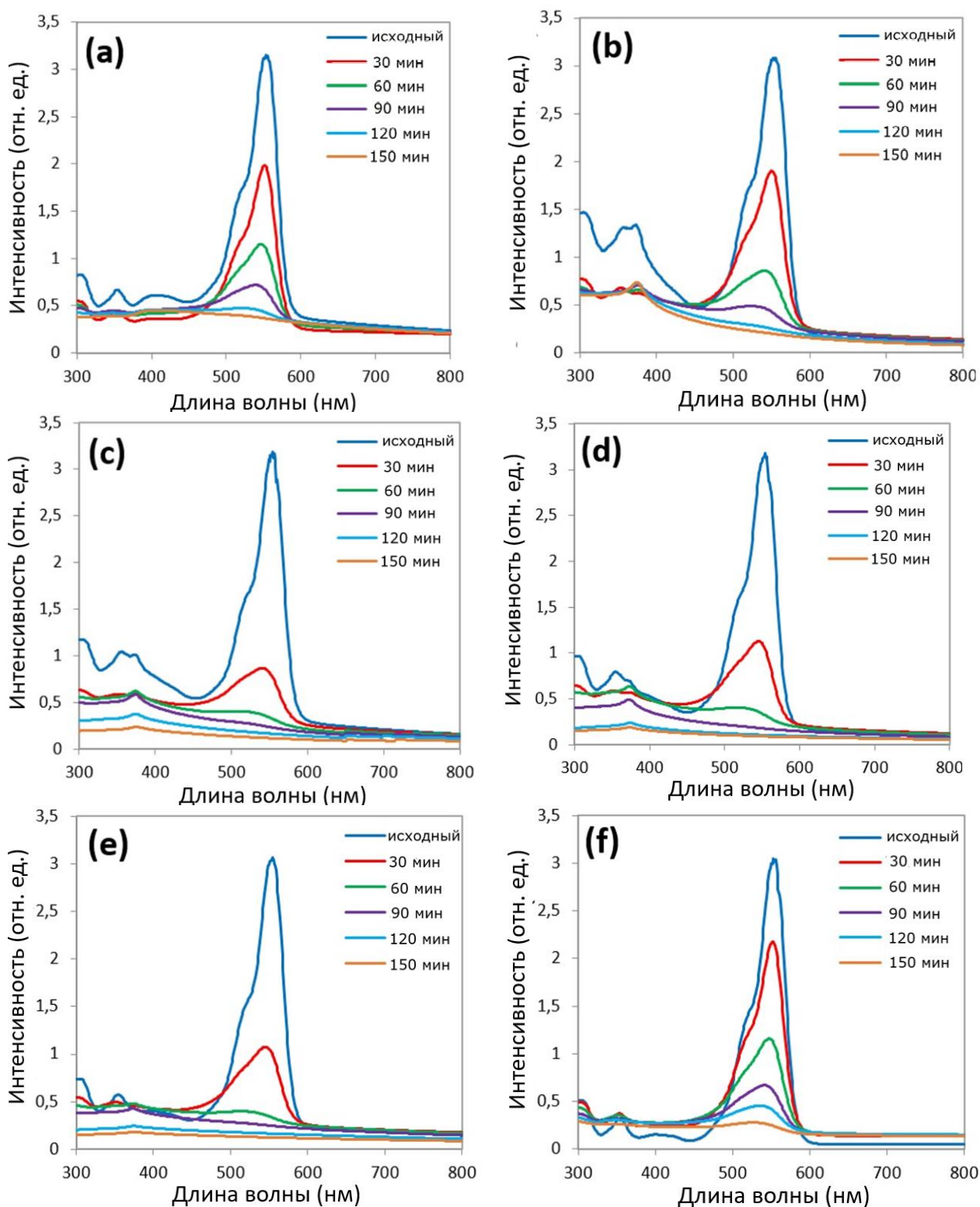


Рисунок 8 – Изменение спектров оптической плотности раствора RhB при УФ-освещении в присутствии образцов ZnO: (a) ZP20, (b) ZP15, (c) ZP19, (d) ZP22, (e) ZP26, (f) ZP23.

Зависимость $\ln(C_0/C)$ и скорости фотодегradации k как функций от времени экспозиции показана на рисунке 9б. Результаты фотокаталитической эффективности синтезированных образцов в отношении разложения RhB,

включая минимальный k_{\min} , максимальный k_{\max} через 30, 60, 90, 120 и 150 минут и среднюю скорость k_{av} разложения красителя, показаны в таблице 2.

Значение k_{av} характеризует угол наклона линейных кривых на рисунках 6б. Обычно k_{\max} наблюдается после первых 30 мин облучения, минимальная скорость фотодеградаци k_{\min} отмечается после 150 мин облучения. Процентное содержание распавшегося красителя в водном растворе за 150 минут освещения в присутствии ZnO NPs оценено из соотношения $R^* = 100(1 - R)$.

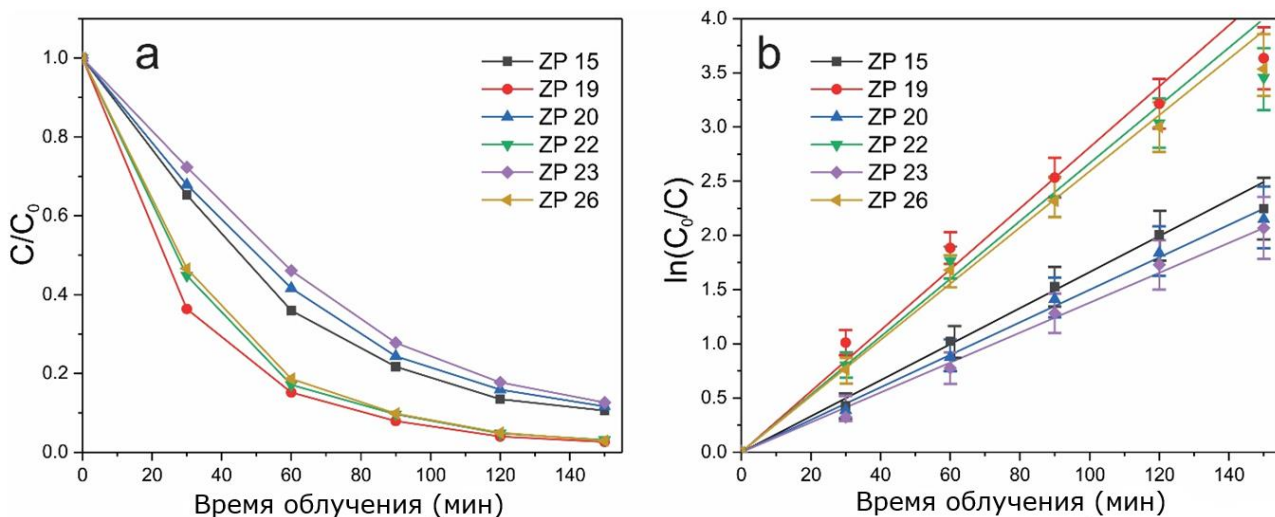


Рисунок 9 – Изменение концентрации красителя RhB в присутствии образцов ZnO при УФ-освещении: (а) C/C_0 и (б) $\ln(C_0/C)$.

Из рисунков 9 а, б и данных таблицы 2 видно, что фотокаталитическая активность образцов ZP19, ZP22, ZP26 сравнительно выше, чем у ZP15, ZP20, ZP23, что коррелирует со значениями параметра длина/толщина (таблица 1) [265].

Таблица 2 – Фотокаталитическая активность образцов ZnO.

Образец	R^* после 150 мин, %	k , мин ⁻¹		k_{av} , мин ⁻¹	k_{av} , час ⁻¹
		min	max		
ZP 20, 0.14M NaOH	88.36	0.013	0.016	0.015	0.875
ZP 15, 0.27M NaOH	89.42	0.014	0.017	0.016	0.959
ZP 19, 0.4M NaOH	97.36	0.024	0.034	0.029	1.731
ZP 22, 0.53M NaOH	96.85	0.023	0.029	0.026	1.566
ZP 26, 0.7M NaOH	97.08	0.024	0.028	0.026	1.533
ZP 23, 1.06M NaOH	87.36	0.011	0.014	0.013	0.794

При увеличении данного параметра фотоактивность образцов возрастает как следствие более высокой удельной поверхности полученных структур. Наибольшей фотокаталитической активностью обладал образец ZP19 с содержанием щелочи в растворе роста 0.4М при наибольшей скорости деградации 0.0337 мин^{-1} (2.022 час^{-1}) за первые 30 минут экспозиции.

Зависимость фотокаталитической активности синтезированных образцов от молярной концентрации NaOH в процессе синтеза носит немонотонный характер, как показано на рисунке 10а.

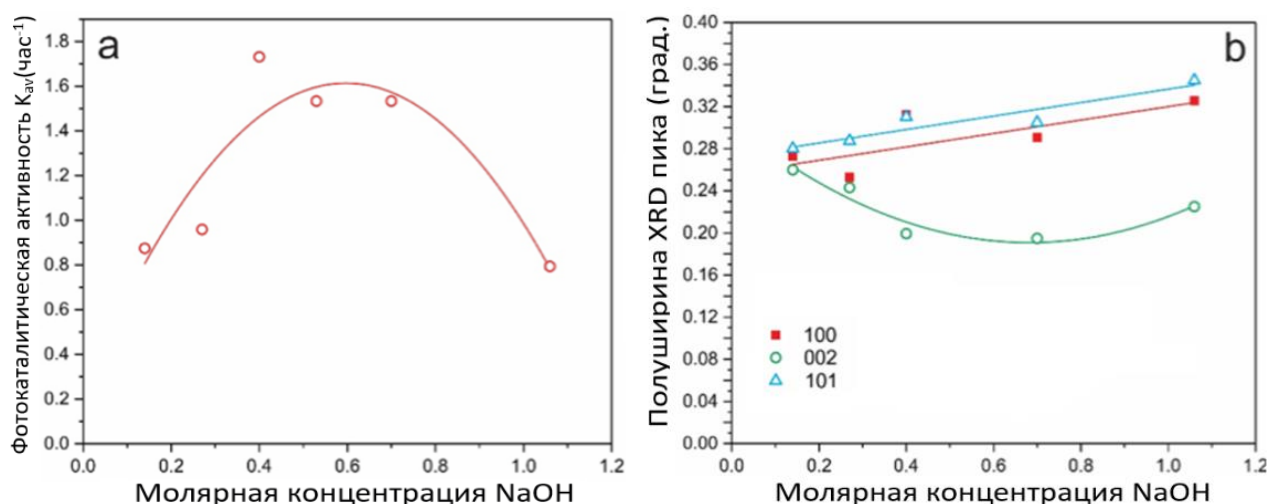


Рисунок 10 – Фотокаталитическая активность: (а) синтезированных образцов в зависимости от молярной концентрации NaOH в ростовом растворе, (б) полуширина пиков XRD для рефлексов 100, 002 и 101.

Данные XRD и PL были проанализированы для определения возможных причин этой немонотонной зависимости. Ширина линии XRD наиболее интенсивных рефлексов 100, 002 и 101 в зависимости от молярной концентрации NaOH в ростовом растворе показана на рисунке 10б.

На рисунке 11а представлены спектры фотолюминесценции полученных образцов ZnO, а на рисунке 11б – зависимость интегральной ФЛ тех же образцов от молярной концентрации NaOH.

Видно, что данные XRD для рефлексов 002 (рисунок 10б) и интегральная интенсивность ФЛ (рисунок 11б) имеют немонотонную зависимость от молярной концентрации NaOH и хорошо коррелируют с данными по фотокаталитической активности (рисунок 9а).

Получена корреляция фотокаталитической активности образцов с данными XRD (рисунок 5) и ФЛ (рисунок 11а). Как видно из рисунка 10б, полуширина рефлексов (100) и (101) монотонно увеличивается с увеличением молярной концентрации NaOH, это означает, что размеры кристаллитов вдоль соответствующих кристаллографических направлений уменьшаются. С другой стороны, существует связь между полушириной рефлекса FWHM (002) (рисунок 10б) и фотокаталитической активностью (рисунок 10а), при этом максимальная фотокаталитическая активность достигается при максимальном размере частиц

вдоль направления (002). При концентрации NaOH 0,14 М, размер частиц, рассчитанный по формуле Шеррера для направлений (100) и (101) составляет 31 ± 2 нм, а при концентрации гидроксида натрия 1,06 М размеры частиц линейно уменьшаются с увеличением концентрации NaOH до 25 ± 2 нм. Аналогичная оценка по формуле Шеррера показывает, что размер частиц по направлению (002) немонотонно зависит от концентрации NaOH. Однако средний размер частиц по кристаллографическому направлению (002) достигает максимума 42 ± 2 нм при концентрациях 0,4-0,7М (рисунок 10b).

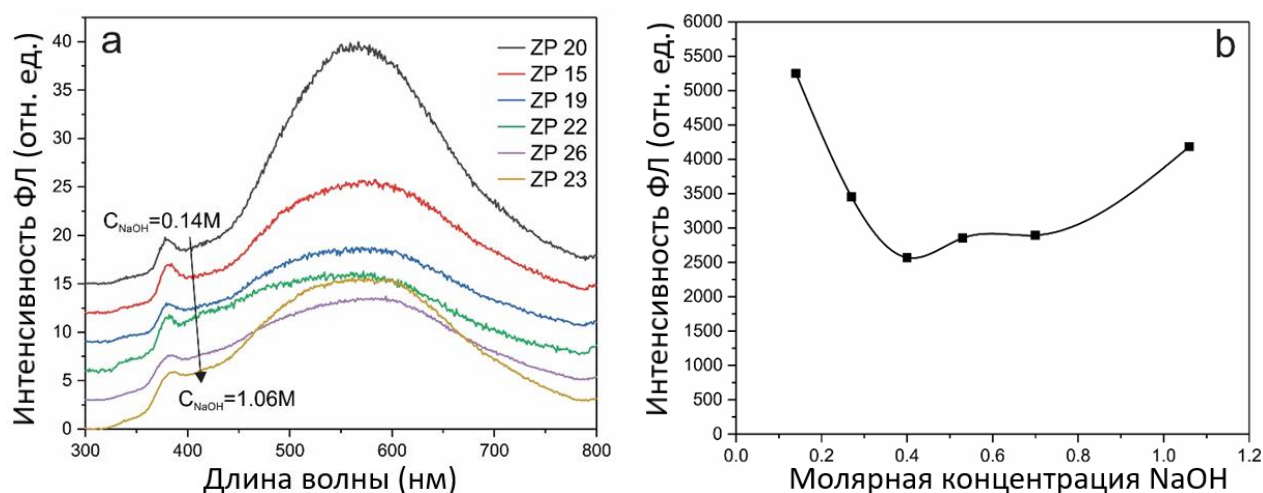


Рисунок 11 – (а) Спектры ФЛ синтезированных образцов ZnO, полученные при комнатной температуре с возбуждением на длине волны 300 нм, (б) зависимость интегральной ФЛ от молярной концентрации NaOH в растворе роста.

Морфология образцов, представленная на рисунке 3, также свидетельствуют о том, что стержни и пластины нанокристаллов ZnO в основном растут при концентрации раствора роста, содержащего от 0,4 до 0,7 М NaOH.

При этих же концентрациях достигается максимальная фотокаталитическая активность (рисунок 9), поэтому можно сделать вывод, что размер частиц и их форма, обеспечивающая высокую удельную поверхность, оказывают существенное влияние на фотокаталитическую активность. Поскольку размеры частиц вдоль кристаллографического направления 002 достигают максимума при концентрациях 0,4-0,7 М, т.е. рост в этом направлении очень благоприятен, можно ожидать низкую концентрацию дефектов в объеме и на поверхности этих синтезированных образцов.

Спектры фотолюминесценции (рисунок 11) согласуются с выводами, сделанными выше. Как показано на рисунке 11, интенсивность ФЛ при излучательной рекомбинации глубоких дефектных уровней в образцах, полученных при концентрациях NaOH в ростовом растворе 0,4–0,7 М, достигает минимального значения. Эти результаты могут свидетельствовать о пониженной концентрации дефектов в объеме и на поверхности нанокристаллов ZnO в таких образцах. То есть интенсивность ФЛ при излучательной рекомбинации в

образцах минимальна из-за малой концентрации дефектов. Эти результаты свидетельствуют о том, что концентрация дефектов в объеме и на поверхности нанокристаллов ZnO невелика и, соответственно, в данных образцах возрастает время жизни фотогенерированных свободных носителей. Именно этот фактор может быть основной причиной высокой фотокаталитической активности образцов ZnO.

Повторное использование нанопорошков ZnO

Одним из преимуществ фотокатализа является возможность повторного использования катализатора [269].

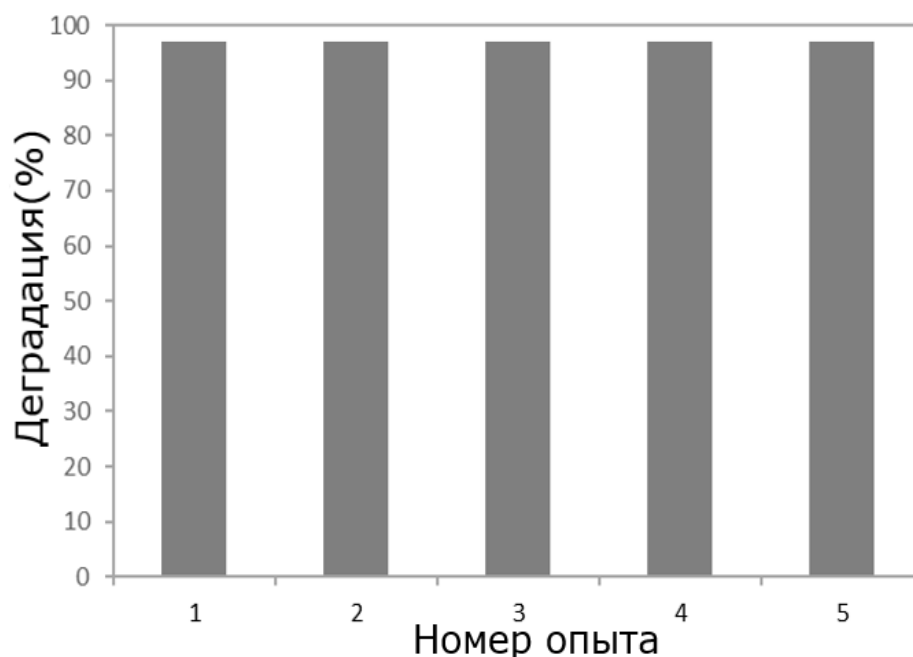


Рисунок 12 – Активность повторного использования ZP 19 для фотодеградации красителя RhB.

В данном разделе были проведены эксперименты по возможности многократного использования ZnO NPs в качестве катализатора. Для этого фотокаталитическая активность образца ZP 19 была протестирована пять раз. Время облучения для каждого теста составляло 150 мин. После каждого этапа деградации родамина-В раствор подвергался центрифугированию с целью отделения ZnO, затем добавлялась свежая порция красителя. Исходная концентрация водного раствора красителя не менялась. Рисунок 12 показывает, что фотокаталитическая активность образца ZP 19 практически не изменилась после пяти циклов. Данные результаты подтверждают, что фотокатализатор ZP 19 обладает хорошими характеристиками для повторного использования.

Выводы по разделу. Разработан простой экологически безопасный низкотемпературный метод химического осаждения фотокаталитически активных наночастиц ZnO из водно-щелочного раствора (NaOH), содержащего ацетат цинка. Для улучшения кристалличности образцов, после синтеза был проведен отжиг. Было исследовано влияние концентрации NaOH на

морфологию, структурные, оптические и фотокаталитические свойства синтезированных образцов. Все исследованные образцы ZnO демонстрируют гексагональную структуру вюрцита. Показано, что изменение концентрации щелочи в исходном ростовом растворе существенно влияет на морфологию и размер частиц ZnO. Изучение влияния концентрации щелочи на фотокаталитическую активность синтезированных ZnO в отношении разложения органического красителя родамина-В в водном растворе под действием УФ-излучения показало, что RhВ разлагается примерно на 97,36% за 150 мин в присутствии образцов ZnO, синтезированных из раствора с концентрацией щелочи (0,4 - 0,7) М, имеющих максимальное значение отношение длины к толщине 31,25-18,3 соответственно.

Для образцов, синтезированных при концентрации ростового раствора щелочи 0,4–0,7 М, наибольшая скорость деградации красителя $\sim 0,03 \text{ мин}^{-1}$ наблюдается в первые 30 мин экспозиции. Показано, что образцы оксида цинка с максимальным размером кристаллитов вдоль направления 002 демонстрируют наибольшую фотокаталитическую активность, а также минимальную интенсивность фотолюминесценции по глубоким уровням. Основными факторами, влияющими на фотокаталитическую активность, являются высокая удельная поверхность образцов и низкая концентрация дефектов.

Таким образом, предлагаемый способ синтеза наночастиц ZnO прост, экономичен, не требует сложного дорогостоящего оборудования или прокаливания. Наночастицы, полученные приведенным методом, могут использоваться в качестве высокоактивных фотокатализаторов для разложения органических загрязнителей под действием УФ-излучения на крупномасштабных производствах благодаря своей простоте, низкой стоимости, высокой производительности и возможности вторичной переработки.

3.3 Исследование свойств наностержней ZnO, полученных методом химического осаждения

3.3.1 Оптические и фотокаталитические свойства пленок ZnO

Морфология наностержней ZnO

Результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии образцов ZnO, полученных методом химического осаждения: исходных, подвергнутых термическому отжигу в муфельной печи при температуре 450 °С в течение одного часа (АТ), обработанных в водородной плазме (РТ), а также обработанных в водородной плазме с предварительным отжигом на воздухе (А+РТ), – показали, что синтезированные образцы представляют собой однородные слои по всей поверхности подложки, состоящие из сросшихся у основания стержней, ориентированных перпендикулярно основанию (рисунки 13 и 14).

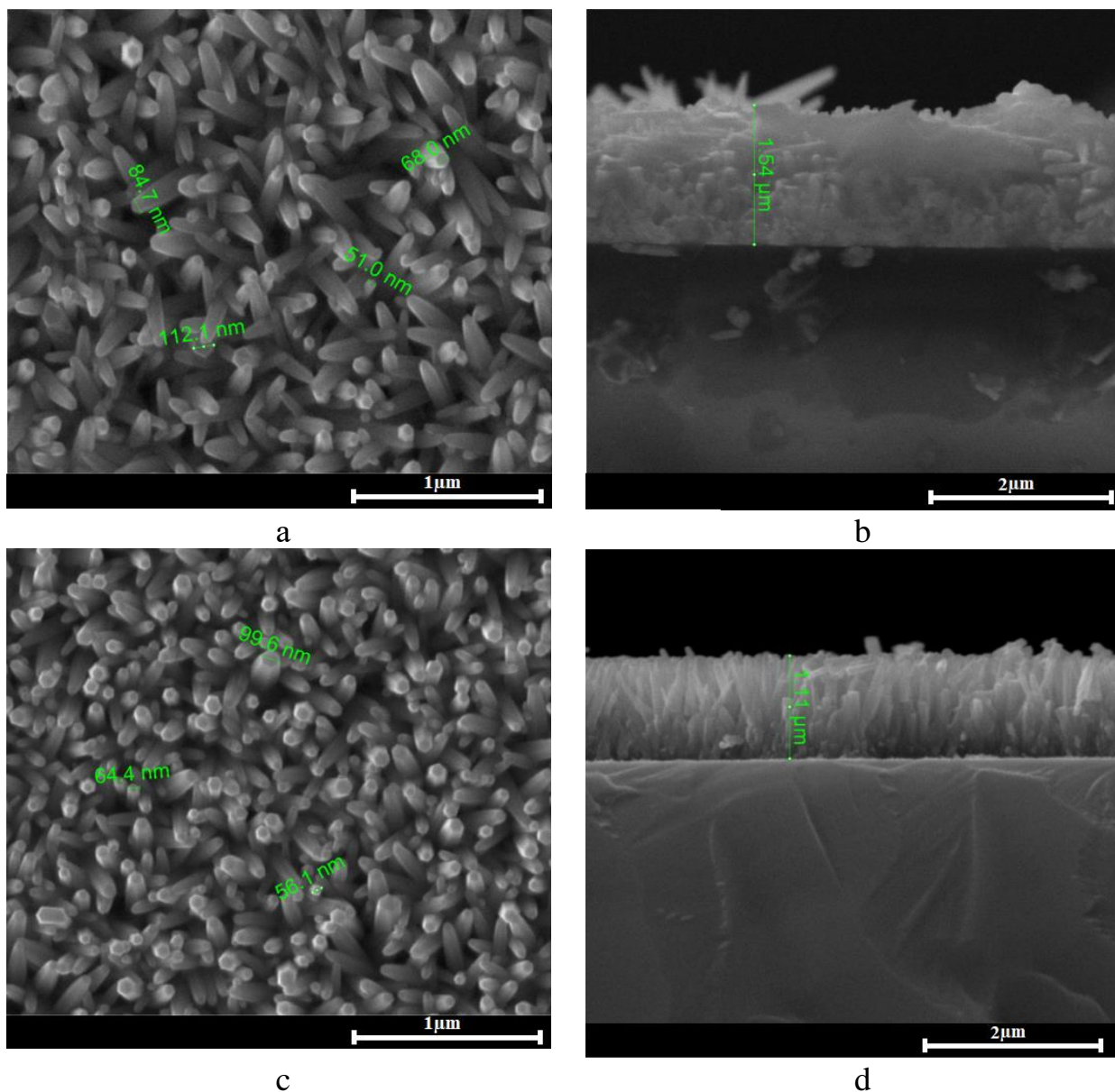


Рисунок 13 – СЭМ образцов ZnO: a, b - исходные; c, d – (АТ).

Наибольшим соотношением длины частиц к их толщине обладают исходные образцы, наименьшим – образцы, подвергнутые плазменной обработке (таблица 3).

Оптические свойства наностержней ZnO

Для всех полученных образцов ZnO были исследованы оптические свойства, такие как спектры оптической плотности и спектры пропускания (рисунок 15а, 15б соответственно).

Как показали результаты исследования, спектры оптического поглощения вблизи ширины запрещенной зоны образца, отожженного на воздухе, а также отожженного на воздухе с последующей обработкой в водородной плазме, близки.

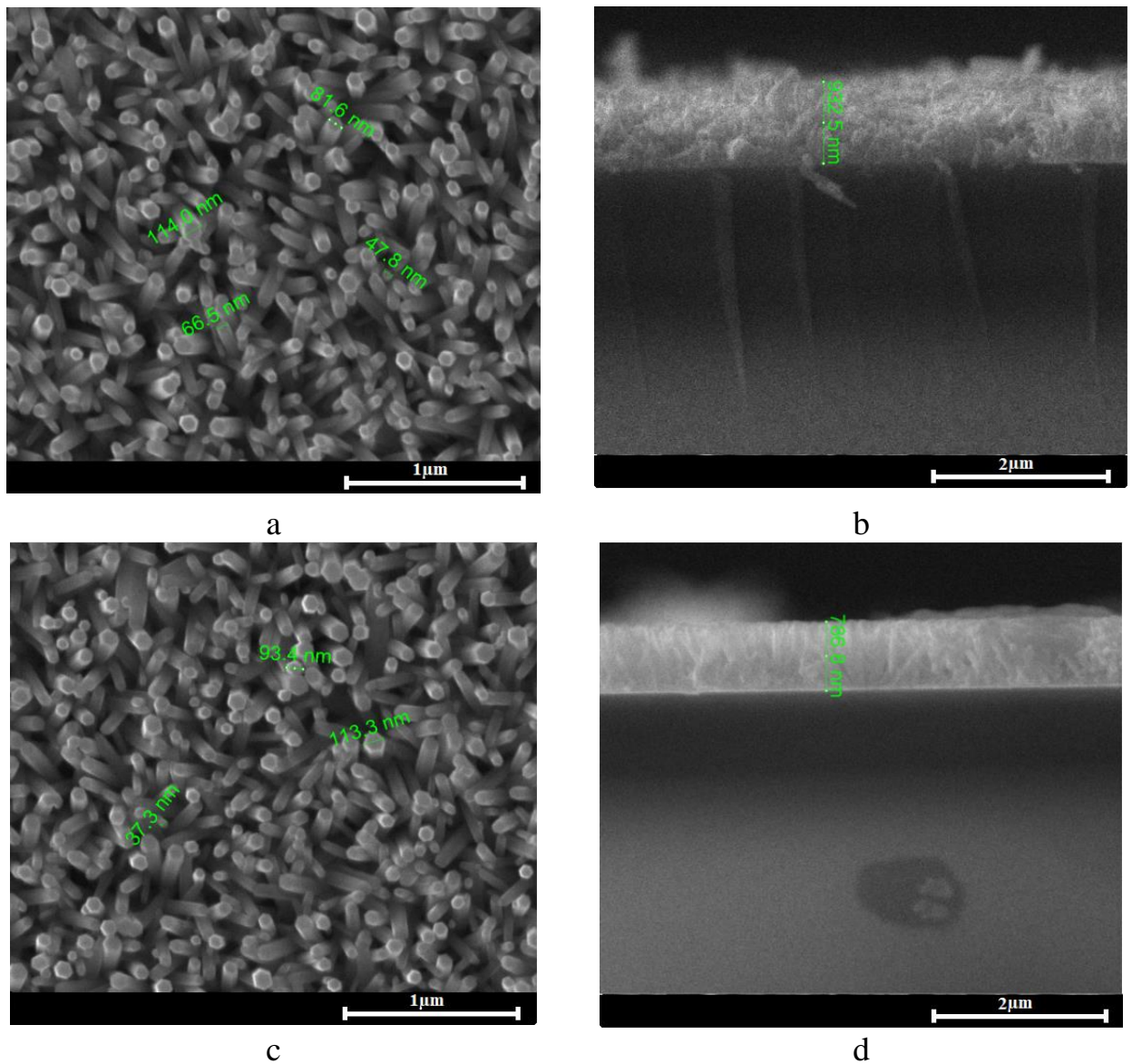


Рисунок 14 – СЭМ образцов ZnO: а, b – (А+РТ); с, d – (РТ).

Таблица 3 – Физико-химические свойства наностержней ZnO.

Образец	СЭМ		Длина/ толщина, l/d	Параметры ячейки, Å		E _g , эВ
	Толщина d, нм	Длина l, нм		a	c	
Исходные	80±30	1540±10	19.25	3.246	5.201	3.25
АТ-образцы	78±20	1100±10	14.1	3.245	5.201	3.27
А+РТ-образцы	77±20	933±20	12.1	3.246	5.206	3.29
РТ-образцы	78±20	787±10	10.1	3.247	5.204	3.3

Наименьшим поглощением обладали образцы, обработанные в водородной плазме. Это предполагает, что выращенный ZnO имеет большое количество электронных уровней, которые участвуют в поглощении света, а оптическая активность этих уровней может быть пассивирована Н-обработкой. Наибольшее же поглощение отмечено у исходных образцов.

На рисунке 15в приведены графики Тауца, описывающие край полосы поглощения, на основании которых можно определить оптическую ширину запрещенной зоны (E_g) наночастиц ZnO с помощью следующего уравнения:

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^n, \quad (8)$$

где α – коэффициент поглощения; $h\nu$ – энергия фотона; A – коэффициент пропорциональности; $n = 0.5$, поскольку ZnO относится к прямозонным полупроводниковым материалам [270].

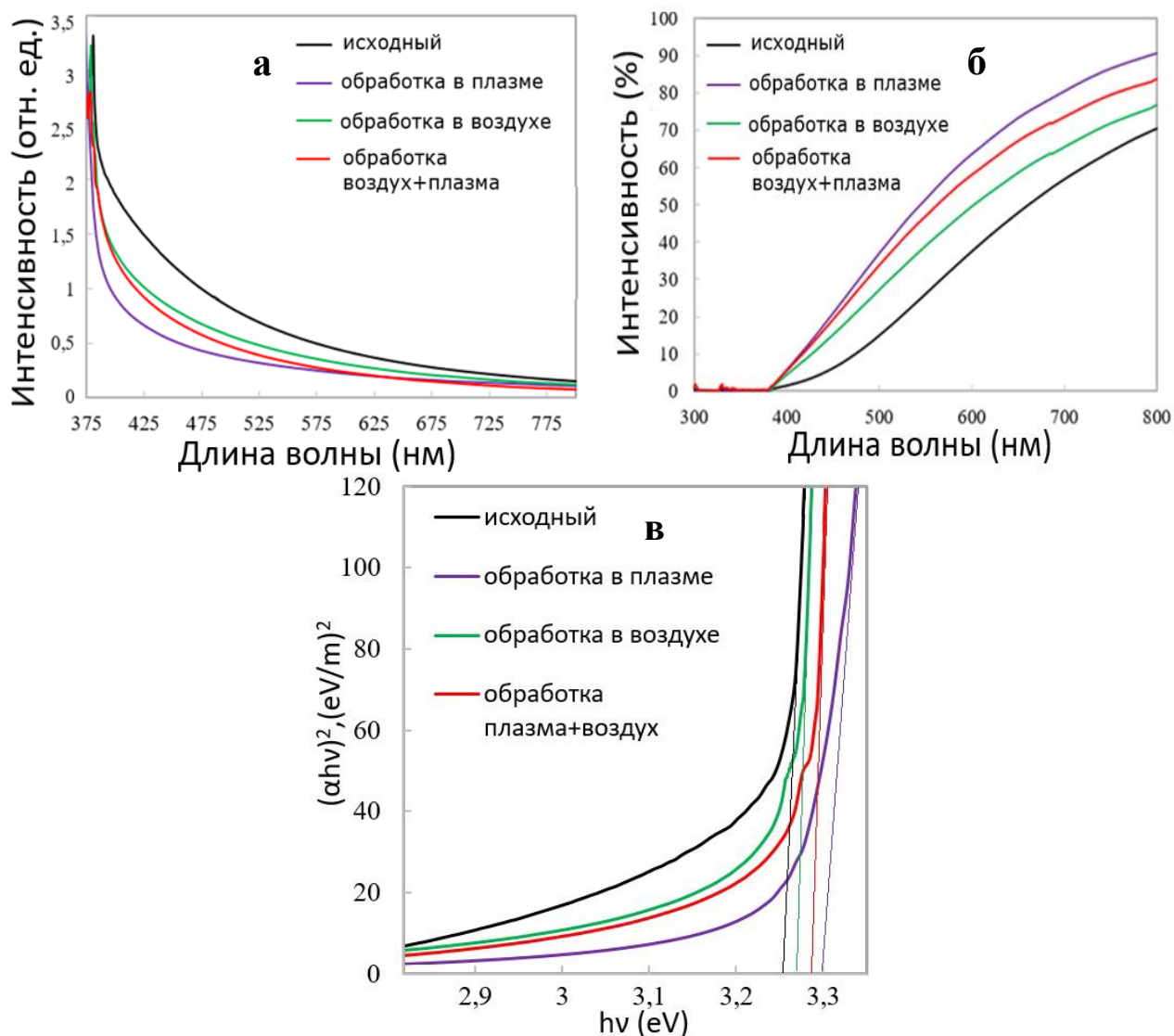


Рисунок 15 – Оптические свойства пленок ZnO, полученных методом химического осаждения: (а) спектры поглощения, (б) спектры пропускания, (в) диаграммы Тауца.

Было обнаружено, что оптическая ширина запрещенной зоны составляет $E_g = 3.25$ эВ для исходных образцов, 3.27 эВ – для образцов, подвергнутых термическому отжигу, 3.29 эВ – для образцов, отожженных на воздухе с последующей обработкой в плазме водорода, 3.3 эВ – для образцов, обработанных только водородной плазмой (таблица 3). Погрешность в оценке оптической $E_g \sim 2\%$. По-видимому, исходный ZnO имеет большое количество электронных уровней, участвующих в поглощении света, оптическая активность которых может быть пассивирована H-обработкой.

Структурные свойства наностержней ZnO

Измерения XRD проводились при одних и тех же условиях. Присутствующие дифракционные пики указывают на гексагональную структуру вюрцита всех исследуемых образцов. Анализ дифрактограмм показал высокую кристалличность всех образцов с преимущественной (002) ориентацией. Значительного влияния обработок на структурные свойства образцов не отмечено. Параметры ячейки всех образцов приведены в таблице 3. На рисунке 16 представлена дифрактограмма исходного образца ZnO.

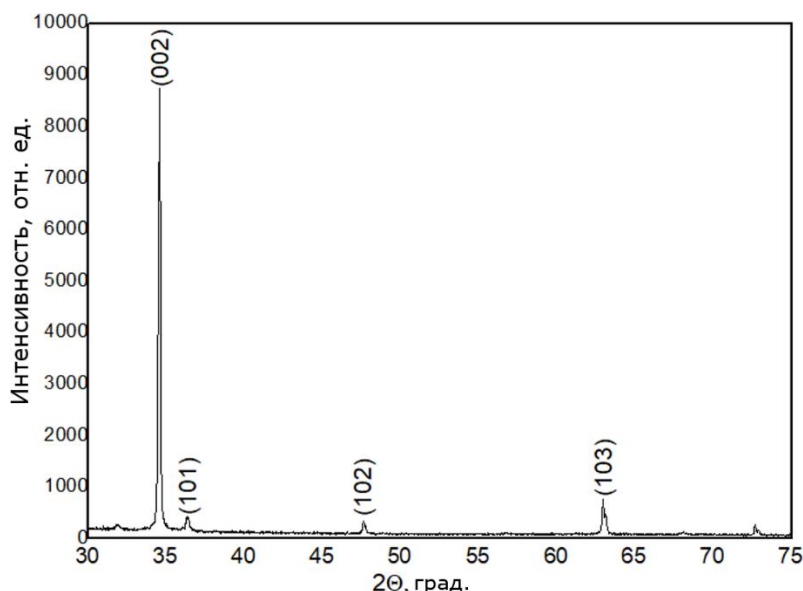


Рисунок 16 – Дифрактограмма исходного образца ZnO

Фотокаталитические свойства наностержней ZnO

Для фотокаталитической деградации в реактор с 112.5 мл раствора RhB вертикально в два ряда крепились образцы общей площадью $2 \times (2,5 \times 6,8)$ см². Ртутная лампа помещалась в колбу с приготовленным раствором и образцами (рисунок 17).

Фотокаталитическая активность синтезируемых образцов была изучена при деградации красителя RhB на поверхности ZnO под воздействием УФ-освещения путем измерения спектров оптической плотности. Забор проб раствора RhB для измерения спектров оптической плотности осуществлялся через каждые 30 минут в течение 2.5 часов. На рисунке 18 представлены спектры оптической плотности при деградации раствора родамина-В в присутствии рассмотренной серии полученных образцов наностержней ZnO под действием УФ-излучения.

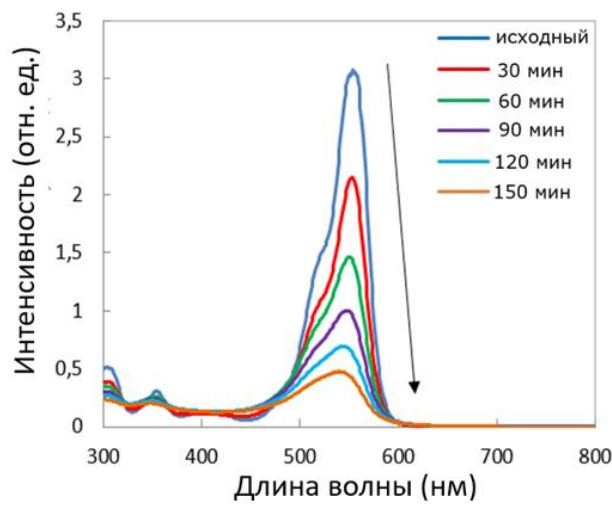


a

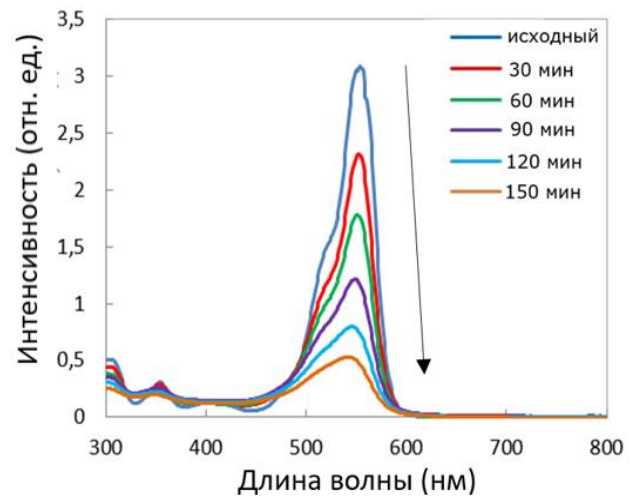


b

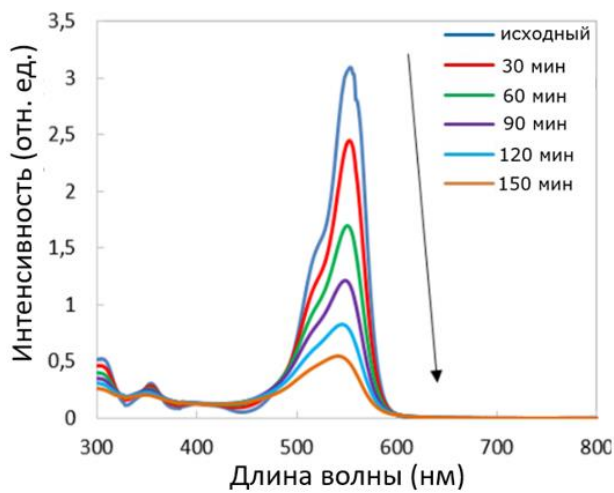
Рисунок 17 – Образцы с наностержнями ZnO, подготовленные для измерения фотокаталитической активности: вне (a) и внутри (b) реактора.



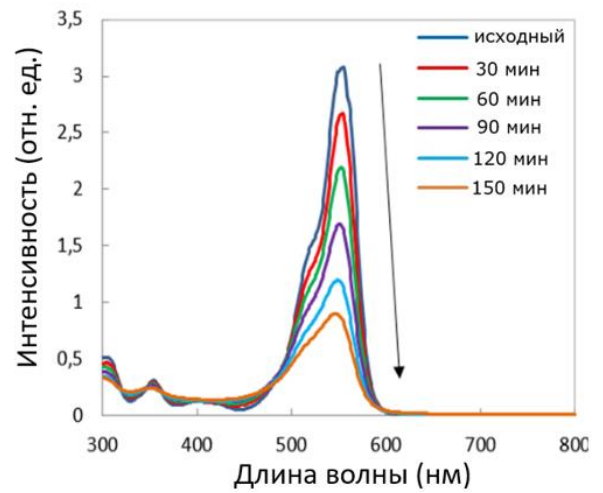
a



b



c



d

Рисунок 18 – Спектры оптической плотности при деградации раствора родамина-В в присутствии наностержней ZnO под действием УФ-излучения: а – исходные; б – подвергнутые термическому отжигу в муфельной печи при температуре 450 °С в течение одного часа; с – обработанные в водородной плазме с предварительным отжигом на воздухе; д – обработанные в водородной плазме.

Видно, что с увеличением времени экспонирования интенсивность поглощения RhB постепенно снижается в присутствии ZnO, что свидетельствует об уменьшении концентрации красителя RhB в растворе с увеличением времени экспозиции. Кинетические кривые при фотодegrадации красителя RhB в присутствии как исходного образца ZnO, так и образцов, подвергнутых термической и плазменной обработке, как функция времени при УФ-освещении показаны на рисунке 19.

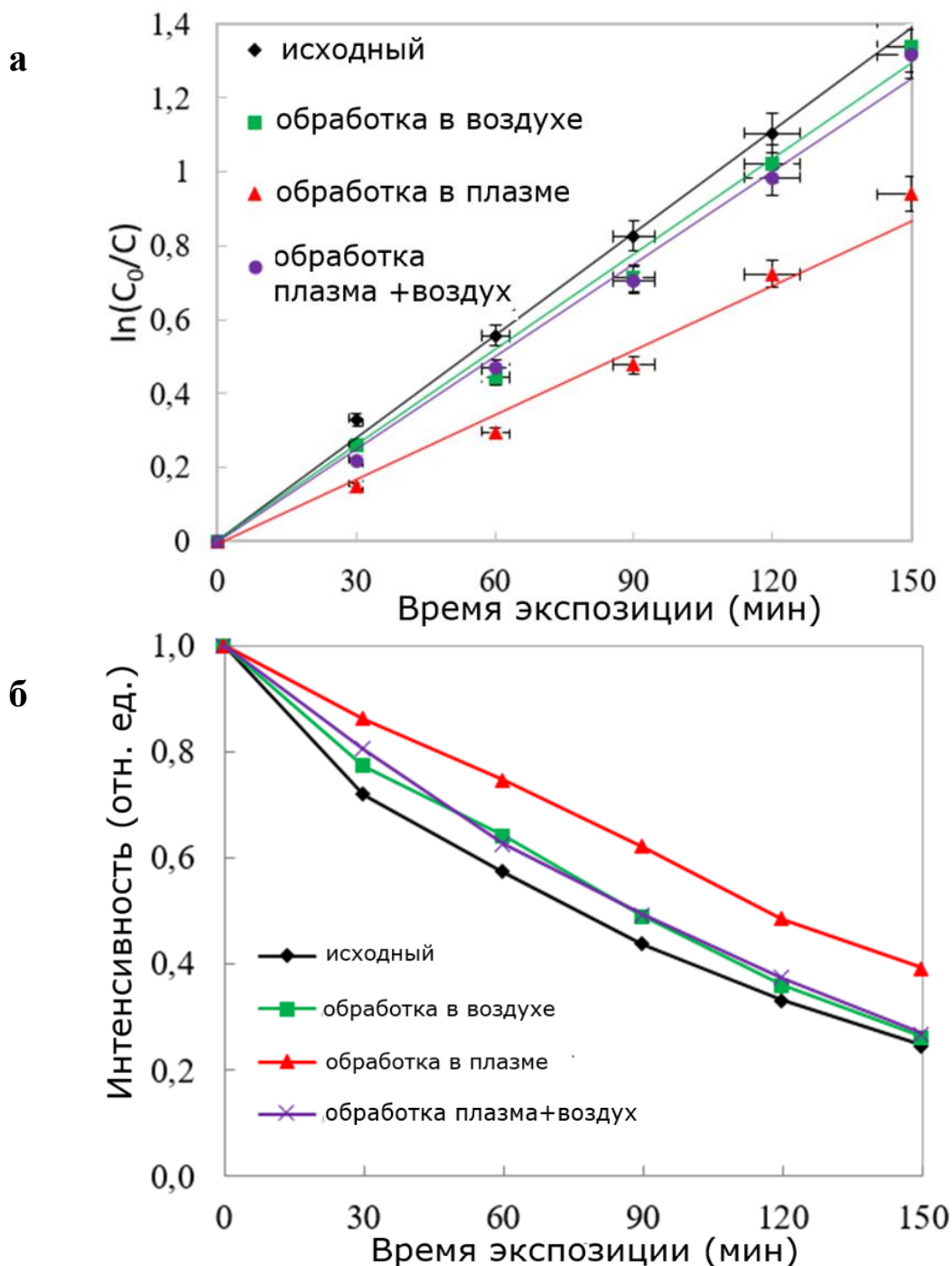


Рисунок 19 – Изменение концентрации красителя RhB в присутствии наностержней ZnO при УФ-освещении: (а) C/C_0 и (б) $\ln(C_0/C)$.

Из рисунка 19 и таблицы 4 видно, что наибольшей фотокаталитической активностью обладали исходные образцы с наименьшим из рассмотренной серии E_g при наибольшей скорости деградации 0.011 мин^{-1} ($0.576 / \text{час}^{-1}$) за первые 30 минут экспозиции. Максимальное процентное содержание распавшегося красителя в водном растворе за 150 минут освещения в присутствии наностержней ZnO R^* составило 75,45% с использованием исходных образцов.

Обработка в атмосфере приводит к уменьшению активности образцов ZnO. Еще меньшей активностью обладали образцы, подвергнутые только плазменной обработке, обладающие наибольшим значением ширины запрещенной зоны. Как было показано в работе [271], отжиг на воздухе с последующей плазменной обработкой повышает проводимость образцов, и как следствие обеспечивает фотокаталитическую активность выше по сравнению с образцами, подвергнутыми только обработке в водородной плазме.

Таблица 4 – Фотокаталитическая активность наностержней ZnO.

Образец	R^* после 150 мин, %	k , мин^{-1}		$k_{\text{ав}}$, мин^{-1}	$k_{\text{ав}}$, час^{-1}
		min	max		
Исходные	75.45	0.009	0.011	0.010	0.576
АТ-образец	73.77	0.007	0.009	0.008	0.496
А+РТ-образец	73.25	0.007	0.009	0.008	0.478
РТ-образец	60.88	0.005	0.006	0.005	0.329

Наибольшая фотокаталитическая активность исходного образца может быть объяснена более высоким коэффициентом оптического поглощения. Обращает на себя внимание тот факт, что коэффициент поглощения РТ-образца ниже, чем в остальных образцах. Это говорит о том, что выращенный ZnO имеет большое количество электронных уровней, которые участвуют в поглощении света, а оптическую активность этих уровней можно пассивировать Н-обработкой.

Фотолюминесценция наностержней ZnO

Для полученных методом химического осаждения образцов ZnO были исследованы спектры фотолюминесценции (рисунок 20). Спектры фотолюминесценции были сняты при комнатной температуре при возбуждении светом с длиной волны 300 нм. Как видно из рисунка 20, сразу после синтеза в спектрах ФЛ наблюдается в основном примесная полоса с максимумом при ~ 620 нм, собственная полоса ФЛ почти не проявляется. После отжига на воздухе в течение часа максимум примесной полосы ФЛ смещается на ~ 560 нм. Обработка

в плазме приводит к изменению соотношения интенсивностей собственных и примесных полос фотолюминесценции. Предварительный отжиг в атмосфере с последующей плазменной обработкой способствует резкому росту собственной полосы ФЛ.

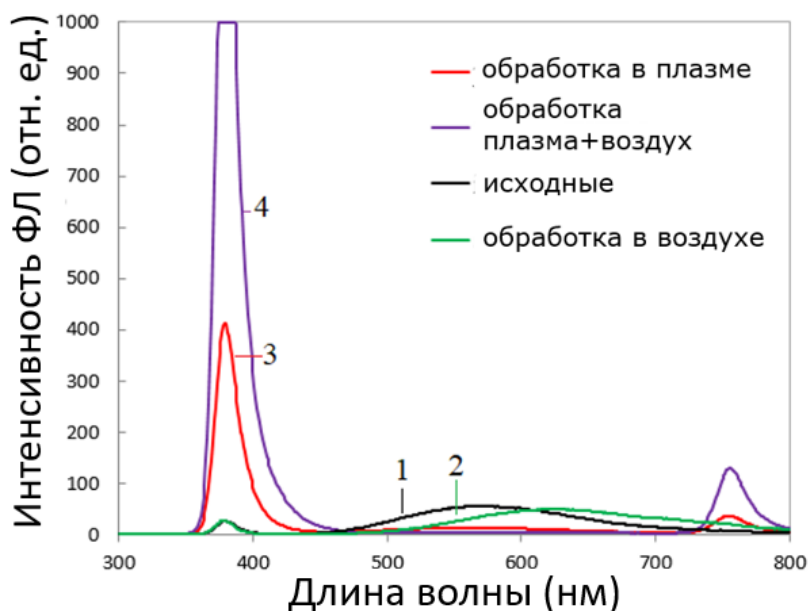


Рисунок 20 – Спектры фотолюминесценции образцов ZnO: 1. исходные; 2. подвергнутые термическому отжигу в муфельной печи при температуре 450°C в течение одного часа; 3. обработанные в водородной плазме; 4. обработанные в водородной плазме с предварительным отжигом на воздухе.

Отмечена разница в спектрах фотолюминесценции исходных образцов и после обработок [271]. Полоса DLE, которая в исходных образцах имела примерно такую же интенсивность, что и полоса NBE (рисунок 20, спектры 1, 2), была полностью пассивирована после обработки в водородной плазме (рисунок 20, спектры 3, 4). Интенсивность полосы NBE в РТ-образцах увеличивалась после Н-обработки (рисунок 20, спектр 3) в ~17 раз по сравнению с исходным спектром (рисунок 20, спектр 1). Увеличение интенсивности ФЛ может быть связано с пассивацией центров рекомбинации на поверхности и в объеме, введение мелких доноров и др. Например, на поверхности ZnO присутствуют специфический хемосорбированный кислород и различные радикалы, полученные в ходе синтеза, которые существенно влияют на поверхностную рекомбинацию и могут быть пассивированы водородом [272].

Образцы, отожженные при 450°C с последующей Н-обработкой демонстрировали увеличение интенсивности NBE в ~ 65 раз по сравнению с исходным спектром ФЛ (рисунок 20). Это увеличение можно объяснить изменением структуры поверхностных дефектов при термическом отжиге, так как известно, что фотолюминесцентные свойства нано- и микрокристаллического ZnO во многом определяются поверхностными эффектами [273]. Известно, что адсорбция форм кислорода вызывает гашение УФ-излучения наночастиц ZnO и восстановление видимого излучения [274].

Выводы по разделу. Исследованы оптические и фотокаталитические свойства образцов ZnO, полученных методом химического осаждения. Отмечено, что наименьшим поглощением обладали образцы, обработанные в водородной плазме, а наибольшим - исходные образцы. Показано, что наибольшей фотокаталитической активностью обладали исходные образцы при наибольшей скорости деградации 0.011 мин^{-1} (0.576 час^{-1}) за первые 30 минут экспозиции. Максимальное процентное содержание распавшегося красителя в водном растворе за 150 минут освещения в присутствии наностержней ZnO составило 75,45% с использованием исходных образцов. Показано, что пассивация заряженных акцепторов кислорода на поверхности границ зерен позволяет активировать фотолюминесценцию ZnO, полученного методом химического осаждения, и получать проводящие прозрачные пленки с интенсивной ФЛ.

3.3.2 Исследование газочувствительности и электрических свойств наностержней ZnO методом импедансной спектроскопии

Для анализа изменения распределенных резистивных, емкостных и индуктивных свойств нанокompозитов, а также возникающего ионного транспорта при приложении электрических полей исключительное значение приобретают методы спектроскопии импеданса [275]. При этом необходимо понимать, что эквивалентные электрические схемы с дискретными элементами отражают свойства материалов в ограниченном диапазоне частот. Целью данного исследования являлось применение метода импедансной спектроскопии для получения информации о механизмах процессов, протекающих в наноструктурированных слоях оксида цинка, полученных методом химического осаждения, в диапазоне частот 1 Гц – 500 кГц.

Импедансная спектроскопия активно используется для изучения проводимости наноматериалов [276]. Большое отношение объема к поверхности наночастиц приводит к эффектам поверхностного и межзеренного барьера, которые играют важную роль в свойствах частиц.

Образцы ZnO, полученные методом химического осаждения, описанному в разделе 2.1, были исследованы методом спектроскопии импеданса с помощью измерителя иммитанса Z500P. Измерение импеданса пленок ZnO проводилось в диапазоне частот 1 Гц – 500 кГц с помощью импедансметра Z500P при температуре 190 °С в атмосфере и при подаче в ячейку паров изопропилового спирта ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$). Потенциостатический режим 100 мВ.

Исследование газочувствительности. Измерение газочувствительных свойств полученных образцов оксида цинка по отношению к изопропиловому спирту ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) проводилось следующим образом: сначала подавались пары спирта заданной концентрации (от 250 до 1000 ppm), после чего осуществлялась продувка воздухом. Температура чипа поддерживалась при 190 °С.

На рисунке 21 показана чувствительность наноструктурированных слоев оксида цинка к этанолу при различных концентрациях от 250 до 1000 ppm [277]. Как видно из рисунка 21, газоанализирующие характеристики наноструктур

увеличиваются с увеличением концентрации паров изопропилового спирта. Увеличение отклика с увеличением концентрации подаваемого газа может быть вызвано адсорбцией молекул газа на поверхность пленки ZnO, которая приводит к увеличению отрицательного заряда на поверхности пленки и как следствие увеличению электросопротивления.

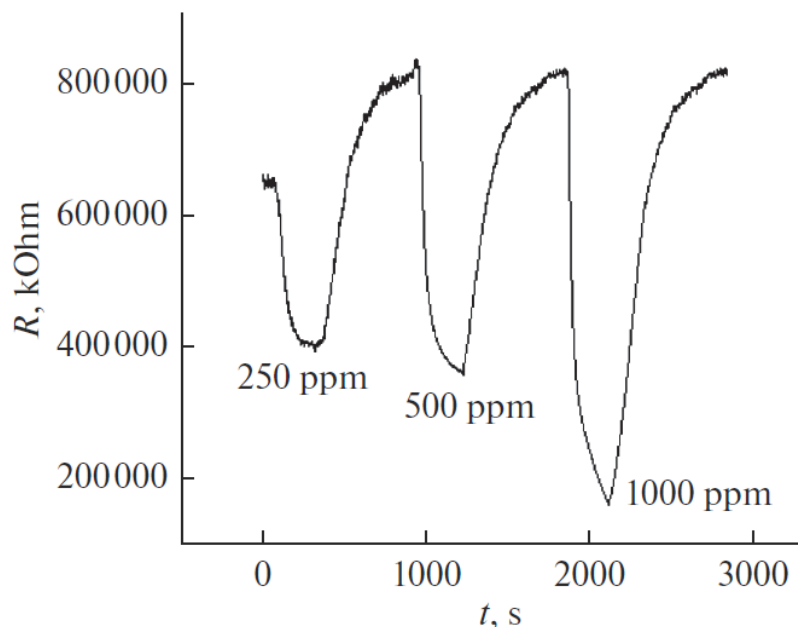


Рисунок 21 – Зависимость газочувствительности исследуемых образцов от концентрации подаваемого газа.

Для численной оценки газочувствительных свойств наноструктурированного ZnO был проведен расчет коэффициента газочувствительности. В таблице 5 показана зависимость коэффициента газочувствительности исследуемой структуры от концентрации молекул C_3H_8O : $S = (R_0 - R_g) / R_0$, где R_g – сопротивление структуры при воздействии газа, R_0 – начальное сопротивление структуры [278].

Таблица 5 – Зависимость коэффициента газочувствительности от концентрации подаваемого газа.

C, ppm	S, %
250	36.07
500	56.21
1000	79.91

Графически зависимость коэффициента газочувствительности от концентрации подаваемого газа представлена на рисунке 22.

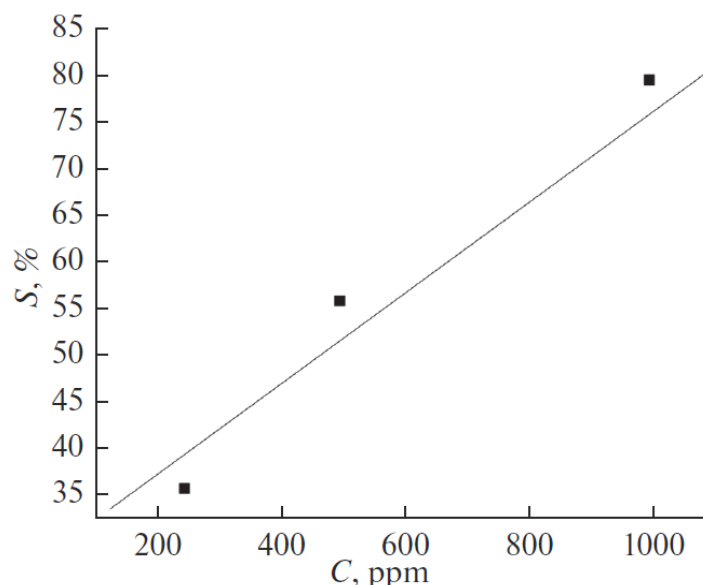


Рисунок 22 – Зависимость коэффициента газочувствительности от концентрации подаваемого газа.

Видно, что коэффициент газочувствительности возрастает практически линейно с увеличением концентрации подаваемых паров изопропилового спирта. Данные, представленные в таблице 5, и на рисунке 22, показывают, что максимальный коэффициент газочувствительности соответствует концентрации $C = 1000$ ppm.

Исследование спектра импеданса. Сущность исследования спектра импеданса состоит в подаче возмущающего синусоидального сигнала малой амплитуды на исследуемую систему и изучении вызванного им сигнала-отклика на выходе. Если в качестве воздействующего импульса на входе использовать напряжение $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$, накладываемое на систему, а сигнал на выходе фиксировать как ток $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$, протекающий через систему, где U_0 и I_0 – амплитуда напряжения и тока соответственно, $\omega = 2\pi f$ – круговая частота, θ – фазовый сдвиг, то импеданс $Z^*(\omega)$ определяется соотношением [279]:

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)}. \quad (9)$$

Поскольку отклик системы обусловлен совокупностью многих факторов, то весьма полезным оказывается представление импедансных данных в разных координатах, чтобы выделить интересные исследователя детали. Для полного понимания процессов, протекающих под влиянием электрического поля, комплексные импедансные данные должны быть проанализированы на уровне комплексных величин импеданса ($Z = I_m + R_e$) [276].

Наноструктурированные слои оксида цинка, полученные методом химического осаждения, были исследованы методом спектроскопии импеданса. Измерения проводились посредством измерителя иммитанса Z500P при различных температурах и газовых атмосферах. Для этого, образец помещался в газочувствительную ячейку проточного типа. Ячейка представляет из себя

некоторый объем с отверстиями для входа и выхода газа. Также внутри ячейки находится микронагреватель, позволяющий нагревать образец до 400 °С, и головка с прижимными контактами для измерения электрических характеристик образца.

В результате измерений были получены годографы импеданса при различных температурах измерений, а также для различных концентраций подаваемого в ячейку газа. Далее, используя программу EIS Spectrum Analyser, были подобраны эквивалентные схемы для образца, измеренного посредством спектроскопии импеданса.

На рисунке 23 приведены результаты измерения спектра импеданса для образца ZnO при подаче в ячейку воздуха и паров изопропилового спирта при температуре 190 °С и различных концентрациях паров $C = 600, 1000, 2500$ ppm.

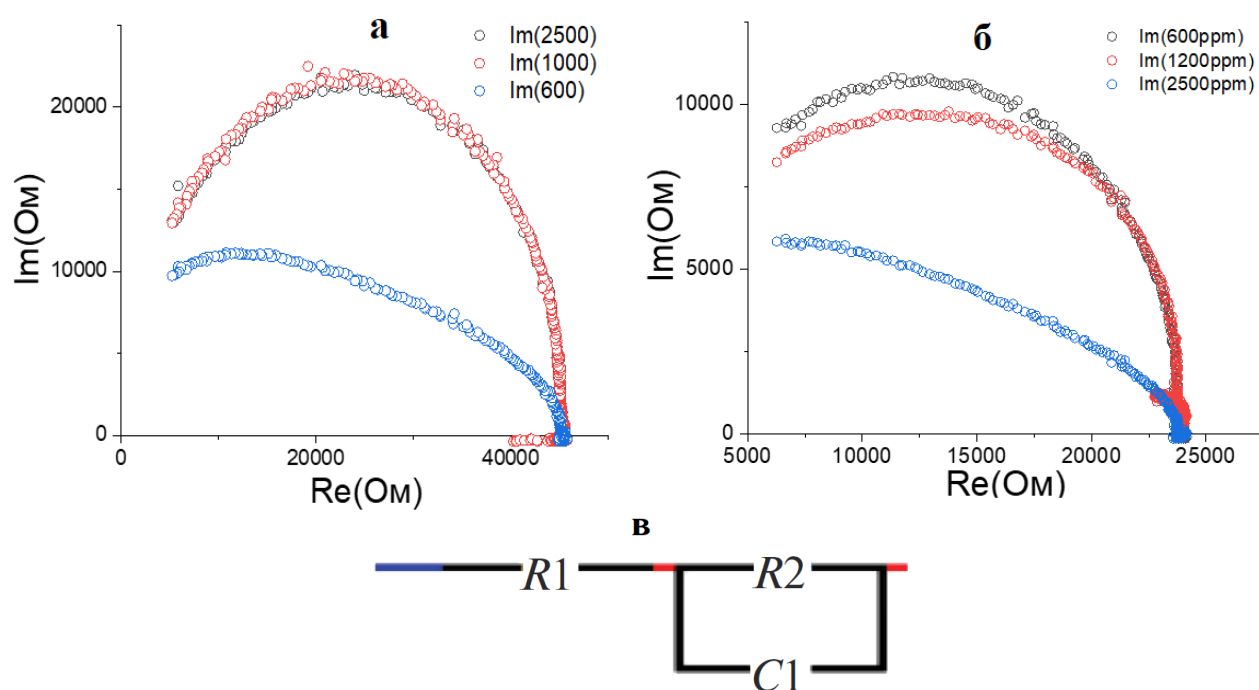


Рисунок 23 – Годографы импеданса и эквивалентная схема для образца ZnO при температуре 190 °С и различных концентрациях паров $C = 600, 1000, 2500$ ppm: при подаче воздуха в ячейку (а), при подаче газа в ячейку (б), эквивалентная схема (в).

При интерпретации полученных данных использовался графический метод представления импеданса (рисунок 23). Видно, что годографы импеданса для всех исследованных концентраций имеют общие характерные черты: они представляют собой элементы окружностей, центры которых лежат ниже действительной оси. Увеличение концентрации паров изопропилового спирта приводит к уменьшению диаметров окружностей.

Количественный анализ частотной зависимости импеданса на основе выбранной эквивалентной схемы (рисунок 23, в) позволяет интерпретировать ее

элементы в соответствии с физико-химической природой процессов на электроде.

Зависимость составляющих комплексного сопротивления от частоты подаваемого сигнала при различных концентрациях подачи пара изопропилового спирта (600, 1000, 2500 ppm) приведена на рисунок 24. При этом измерения проводились при подаче в ячейку воздуха и газа попеременно.

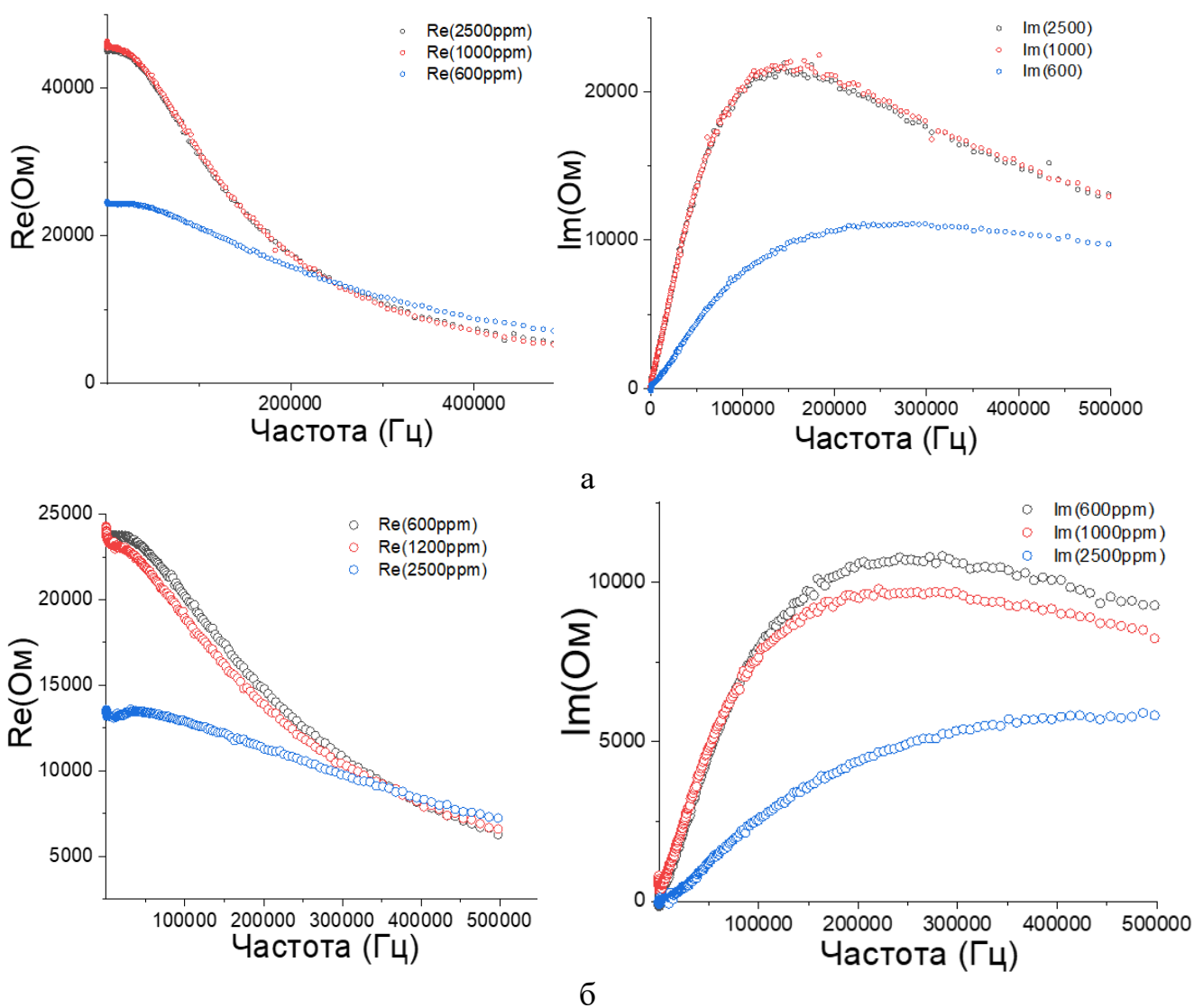


Рисунок 24 – Зависимости составляющих полного сопротивления от частоты, подаваемого сигнала, при температуре 190 °С и различных концентрациях паров $C = 600, 1000, 2500$ ppm: при подаче воздуха в ячейку (а), при подаче газа в ячейку (б).

Как видно из рисунка 24, при подаче воздуха в ячейку максимальное реактивное и активные составляющие импеданса можно наблюдать при минимальной концентрации $C = 2500$ ppm. Однако при подаче пара изопропилового спирта максимальные координаты Найквиста (реактивное и активные составляющие импеданса) соответствуют $C = 600$ ppm.

Также был проведен сравнительный анализ откликов образцов оксида цинка при постоянной концентрации $C = 1200$ ppm, и при различных температурах нагревания образца (190, 170, 150 °C) при подаче в ячейку воздуха и паров изопропилового спирта. Результаты данных исследований приведены на рисунке 25.

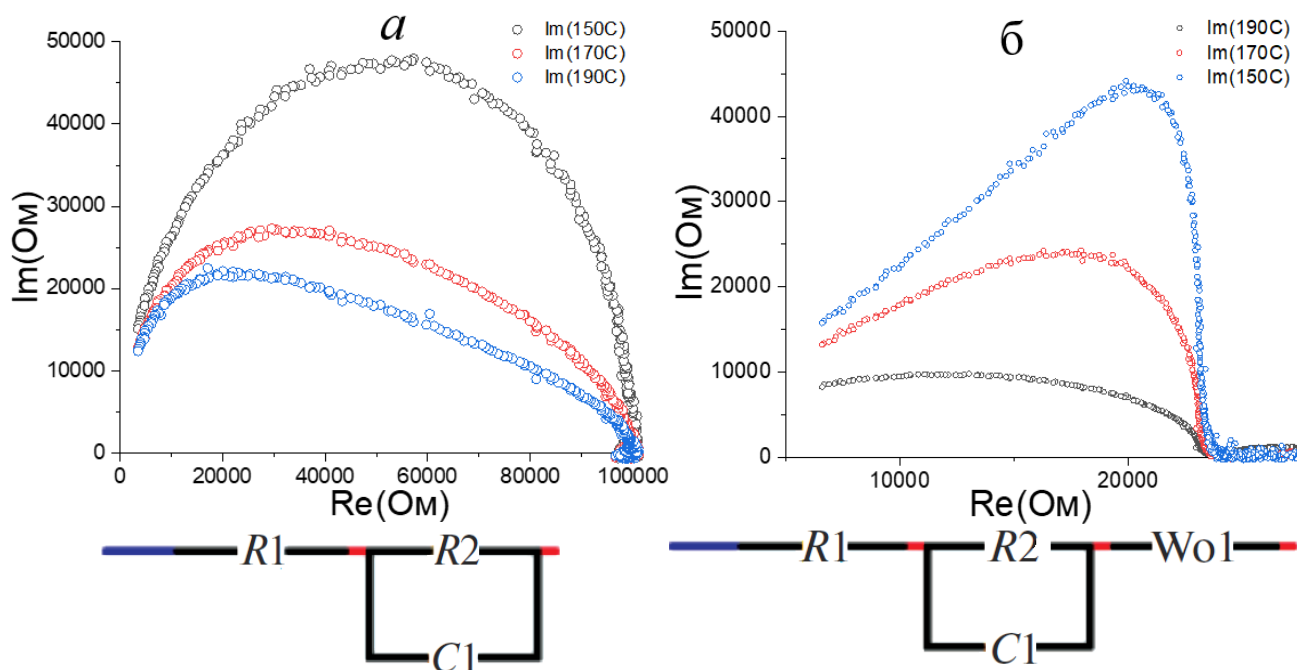


Рисунок 25 – Годографы импеданса и эквивалентные схемы для образца ZnO при $C = 1200$ ppm и при различных температурах нагрева образца $T = 190, 170, 150$ °C: при подаче воздуха в ячейку (а), при подаче газа в ячейку (б).

Полные импедансы наноструктурированных образцов ZnO, исследованных при различных температурах (190, 170, 150 °C), представляют собой полуокружности, центры которых с повышением температуры смещаются ниже оси Re. Исходя из вышесказанного, можно предположить, что каждому участку в реальном образце соответствует группа однотипных кристаллов, имеющих близкий друг к другу состав и геометрические размеры [276].

Однако при подаче в ячейку паров изопропилового спирта появляется элемент Варбурга, отвечающий за диффузию ионов и проявляющийся в виде низкочастотного луча. Для более детального анализа ионных процессов (элемент Варбурга) требуется использовать специализированное оборудование [280].

Зависимость составляющих реактивного и активного сопротивления от частоты подаваемого сигнала при различных температурах нагрева образца (190, 170, 150 °C) приведена на рисунке 26. При этом измерения проводились при подаче в ячейку воздуха и газа попеременно. На рисунке 26 видно, что максимальное реактивное и активное сопротивления наблюдаются при 150 °C при подаче воздуха в ячейку и при подаче паров изопропилового спирта.

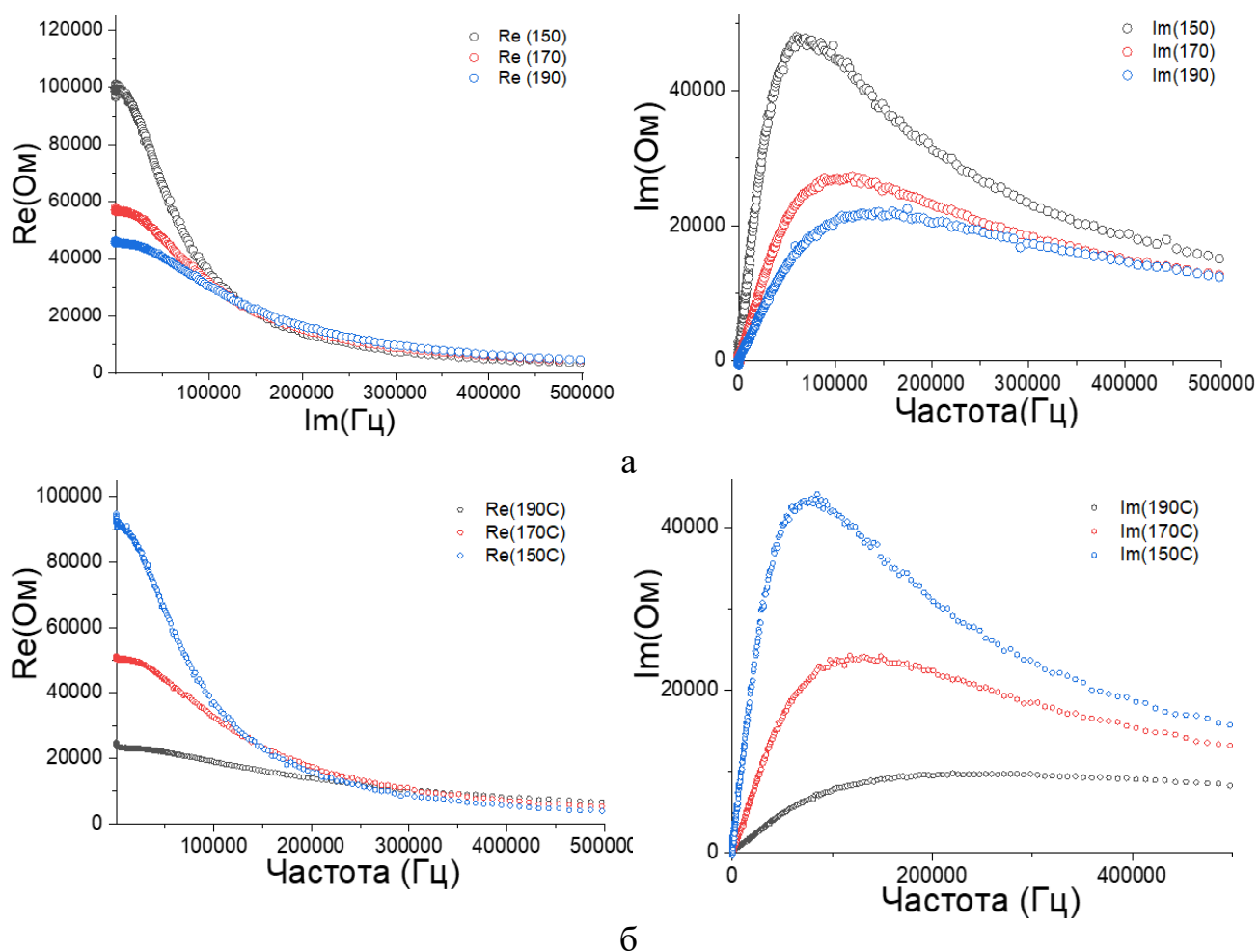


Рисунок 26 – Зависимости составляющих полного сопротивления от частоты подаваемого сигнала при $C = 1200$ ppm и при различных температурах нагрева образца $T = 190, 170, 150$ °C: при подаче воздуха в ячейку (а), при подаче газа в ячейку (б).

При подаче газа в ячейку в момент, когда температура нагрева образца составляет 150 °C, концентрация подачи газа составляла $C = 1200$ ppm, на полученном годографе (рисунок 27) наблюдался элемент Варбурга, когда кинетика переноса заряда полностью контролируется диффузией частиц к межфазной границе; при этом импеданс можно записать в следующем виде $Z_w = (1 - j)W/\omega^{0,5}$, где W – постоянная Варбурга, зависящая от концентрации частиц и коэффициента диффузии, что относится к значительно более сложным эквивалентным схемам, которые необходимы для описания систем, где электроды хотя бы частично не являются блокирующими.

Под воздействием переменного тока в приэлектродном пространстве образуется зависящий от времени (от частоты смены направления тока) диффузионный слой. В этом случае дополнительно возникает так называемый импеданс Варбурга, обозначаемый специальным символом W , который подразумевает последовательное соединение сопротивления RD и емкости CD , зависящих от частоты ω [279].

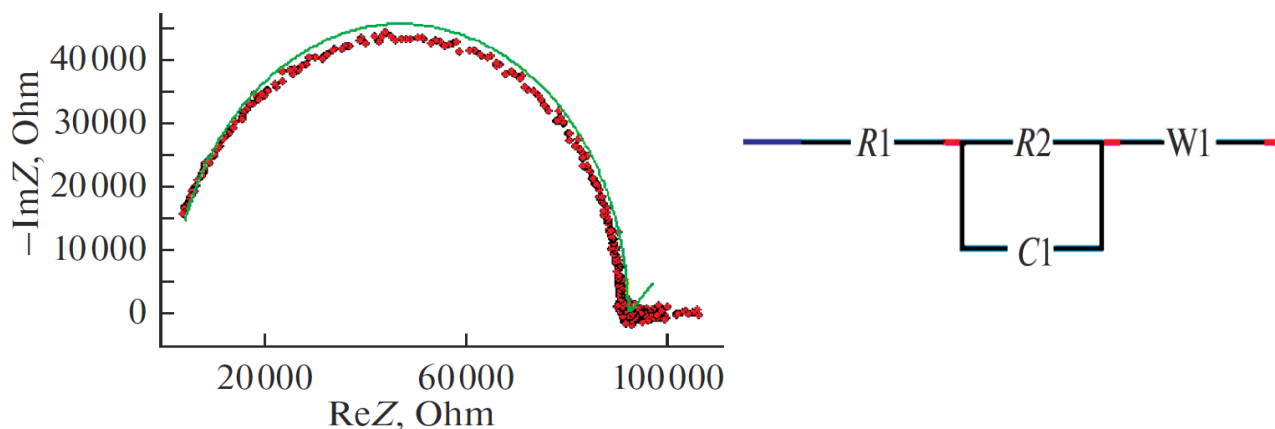


Рисунок 27 – Годограф импеданса и эквивалентная схема для наноструктурированного образца ZnO при температуре 150 °С, С = 1200 ppm.

При анализе поведения годографов импеданса при температуре нагрева образца 190 °С и при концентрации подаваемого в ячейку газа 1200 ppm, отмечено ответвление при относительно низких частотах (рисунок 28).

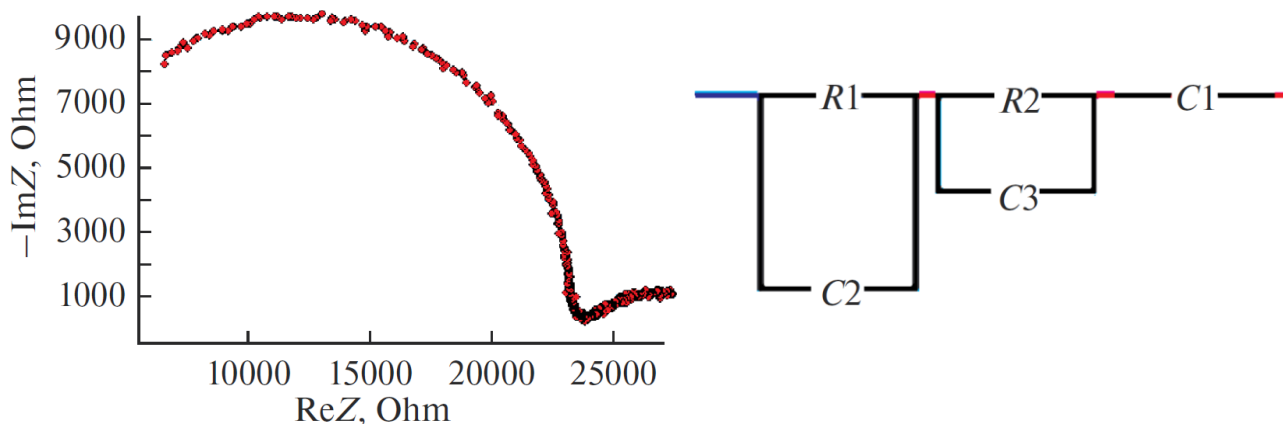


Рисунок 28 – Годограф импеданса и эквивалентная схема для наноструктурированного образца ZnO при температуре 190 °С, С = 1200 ppm.

Цепь (R1C2) отвечает объемному сопротивлению и емкости отдельных зерен (кристаллитов) поликристаллического образца, а цепь (R2C3) – сопротивлению и (двуслойной) емкости границ зерен; при этом емкость C1 соответствует емкости двойного слоя на границе электрод/образец. Добавление двухфазной поликристаллической пленки в межэлектродное пространство пустой ячейки способствует появлению на годографе второй полуокружности, которая может являться следствием наличия в пленке двух групп кристаллитов, имеющих различный фазовый состав [278].

Выводы по разделу. Сопоставлены результаты измерения газочувствительности наноструктурированных образцов ZnO, полученных методом химического осаждения, и данные по анализу свойств структур методами спектроскопии импеданса. Проведенные исследования позволили

выявить технологические особенности для получения материалов с хорошим откликом при температуре 190 °С с концентрацией 1000 ppm, когда коэффициент газочувствительности составляет 79.9 %. Эти данные позволяют применять синтезируемые образцы ZnO для сенсорных приложений. Годографы образцов наноструктурированного оксида цинка представляют собой полуокружности с центрами ниже оси или на оси активного сопротивления (Re), что свидетельствует о том, что полученные образцы обладают достаточно однородной кристаллической структурой зерен близкого размера.

В то же время при температуре 190 °С и концентрации 1000 ppm наблюдается второй релаксант, на что указывает начало второй полуокружности, центр которой находится ниже оси первой полуокружности. Это свидетельствует о более сложной структуре, с возможным образование второй группы нанокристаллов, отличающихся по составу. Таким образом, показано, что метод спектроскопии импеданса в диапазоне частот 1Гц – 500 кГц является эффективным способом для контроля технологии получения газочувствительных наноструктурированных слоев оксида цинка для разрабатываемых сенсоров нового поколения.

3.4 Исследование свойств наночастиц ZnO, полученных термическим разложением

3.4.1 Оптические, структурные и фотокаталитические свойства наночастиц ZnO

Морфология наночастиц ZnO

На рисунках 29, 30 и в таблице 6 представлены результаты исследования СЭМ морфологии порошков ZnO, синтезированных при термическом разложении ацетата цинка согласно методу, описанному в разделе 2.3.

Таблица 6 – Физико-химические свойства наночастиц ZnO.

Образец	СЭМ		Длина/Толщина (AR), l/d	Параметры	
	Толщина d, нм	Длина l, нм		a	c
#1	55±20	450±50	8.2	3.255	5.214
#2	65±20	580±50	8.9	3.252	5.210
#3	67±20	625±50	9.3	3.246	5.201
#4	68±20	650±50	9.6	3.245	5.200
#5	105±20	250±50	2.4	3.253	5.212
#6	125±20	350±50	2.8	3.253	5.211
#7	130±20	635±50	4.9	3.247	5.203
#8	150±20	780±50	5.2	3.243	5.197

#1, #2, #3 и #4 – образцы, полученные в ходе термического разложения ацетата цинка в атмосфере при температуре 400°C в течение двух, четырех, шести и десяти часов соответственно. Образцы #5, #6, #7 и #8 получены при температуре 700°C в течение двух, четырех, шести и десяти часов соответственно.

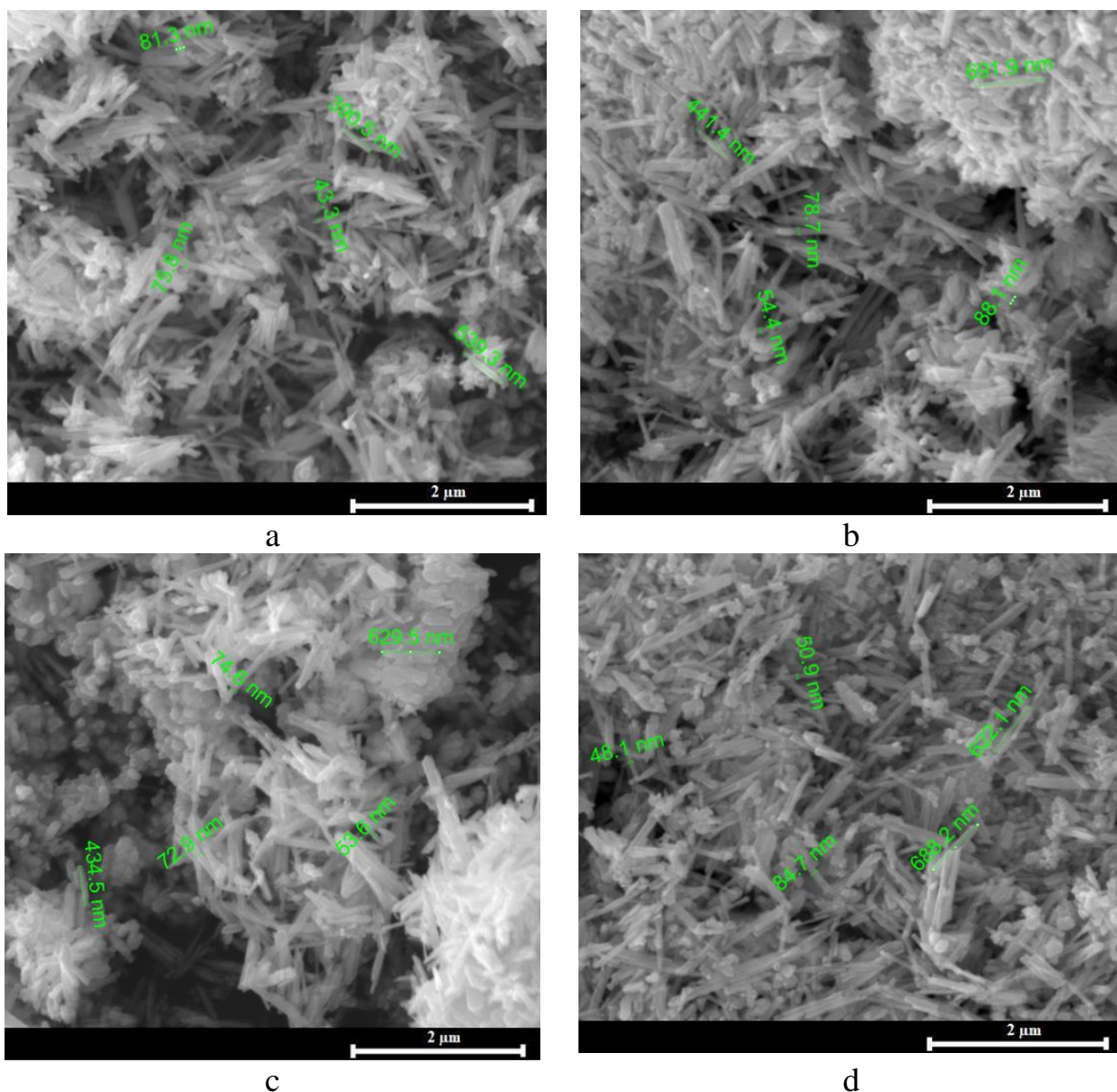


Рисунок 29 – СЭМ образцов ZnO, полученных при термическом разложении ацетата цинка в атмосфере при температуре 400°C: #1 (a), #2 (b), #3 (c) и #4 (d).

Исследование методом электронной микроскопии показало, что отжиг при температуре 400°C позволяет получить более тонкие длинные стержни ZnO (рисунок 29). При отжиге ацетата цинка при температуре 700°C формируются продолговатые частицы ZnO, геометрические параметры которых немного возрастают при более продолжительном отжиге ZnAc₂ (рисунок 30).

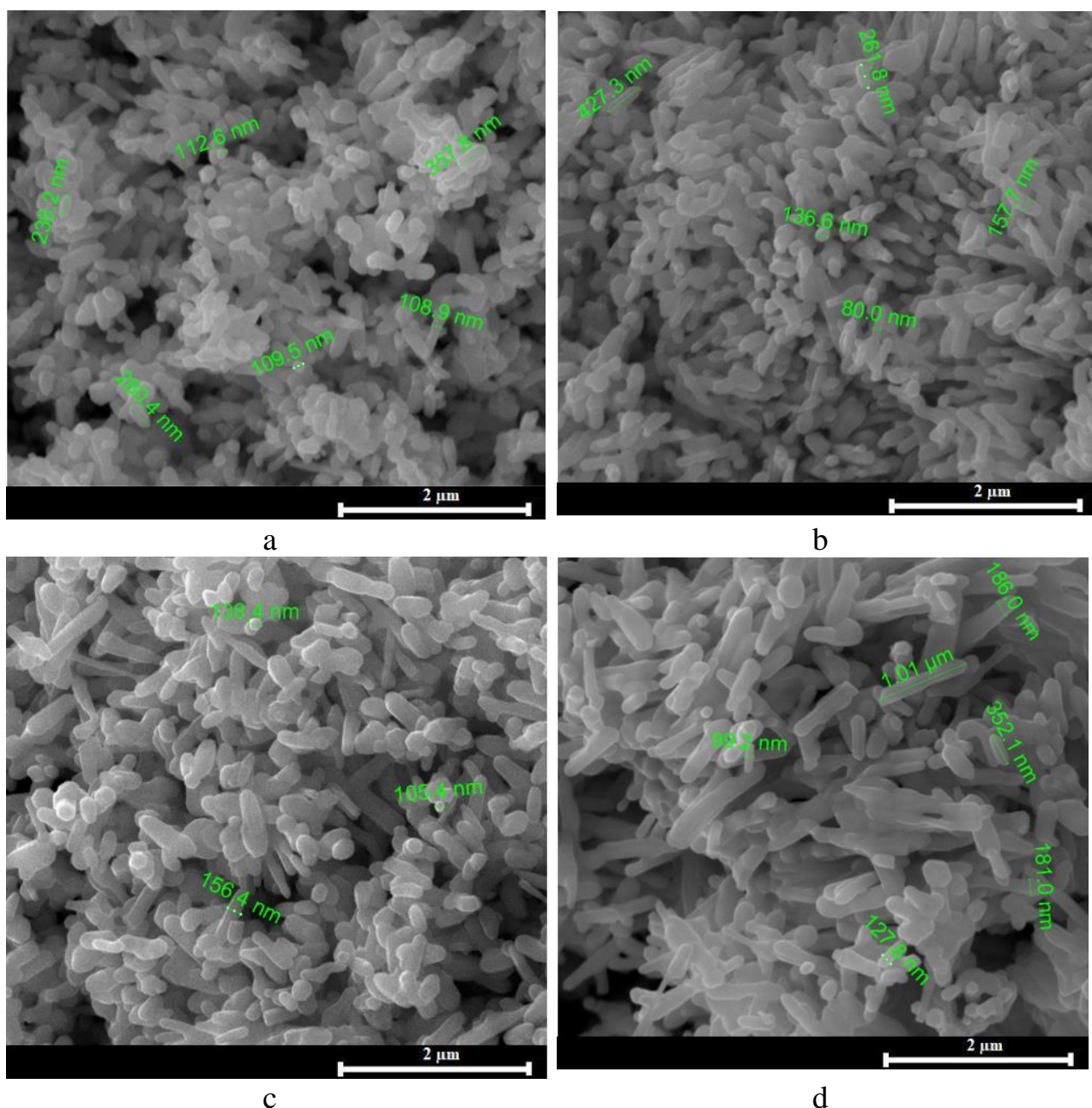


Рисунок 30 – СЭМ образцов ZnO, полученных при термическом разложении ацетата цинка в атмосфере при температуре 700°C: #5 (a), #6 (b), #7 (c) и #8 (d).

Оптические свойства наночастиц ZnO

На рисунках 31 и 32 показаны спектры оптической плотности в УФ-видимой области всех исследуемых в данной серии образцов ZnO. Спектры поглощения образцов характеризуются пиком поглощения в области 360-390 нм. В области 378 нм присутствует пик экситонного поглощения, свидетельствующий о кристаллическом совершенстве синтезированных образцов. Видно, что все образцы являются прозрачными в видимой области электромагнитного спектра и поглощают свет в УФ-диапазоне. Максимальное поглощение наблюдается на длине волны 380 нм.

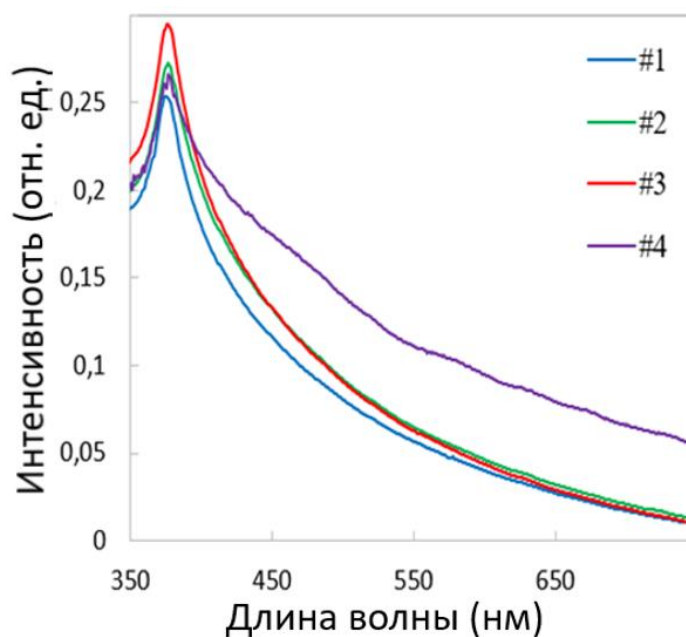


Рисунок 31 – Спектры оптической плотности образцов ZnO, полученных при термическом разложении ацетата цинка в атмосфере при температуре 400°C (#1, #2, #3 и #4).

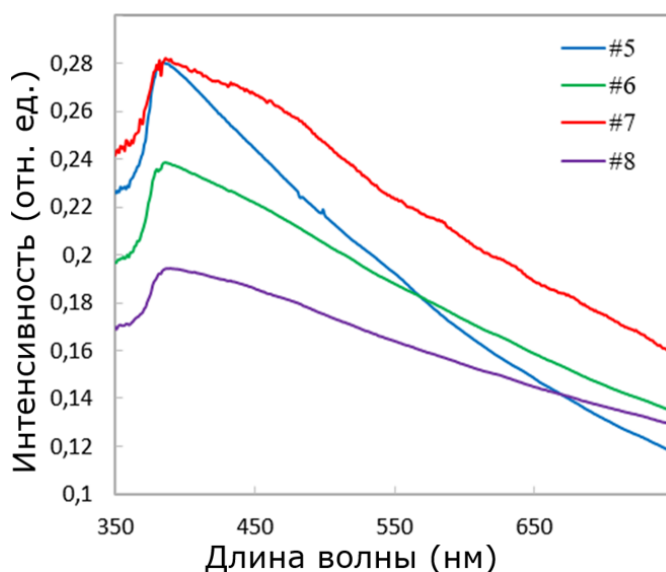


Рисунок 32 – Спектры оптической плотности образцов ZnO, полученных при термическом разложении ацетата цинка в атмосфере при температуре 700°C (#5, #6, #7 и #8).

Структурные свойства наночастиц ZnO

На рисунке 33 представлены результаты исследования синтезированных наночастиц, а также заводского образца ZnO методом рентгеноструктурного анализа.

Измерения XRD были выполнены при одних и тех же условиях для всех образцов. Все исследуемые образцы ZnO демонстрируют гексагональную структуру вюрцита. Образцы ZnO, полученные путем термического отжига

ацетата цинка на воздухе, обладают структурой, близкой к эталонному образцу (карта JCPDS № 70-8072) с параметрами решетки $a - 3.2465 \text{ \AA}$ и $c - 5.2030 \text{ \AA}$. Отмечено, что наибольшей интенсивностью обладали рефлексы [100], [101] и [002], при этом интенсивность рефлексов растет при увеличении продолжительности отжига. Среди всех дифракционных пиков особенно выделяется интенсивный рефлекс (101) (рисунок 33), демонстрирующий кристаллическую природу наночастиц ZnO.

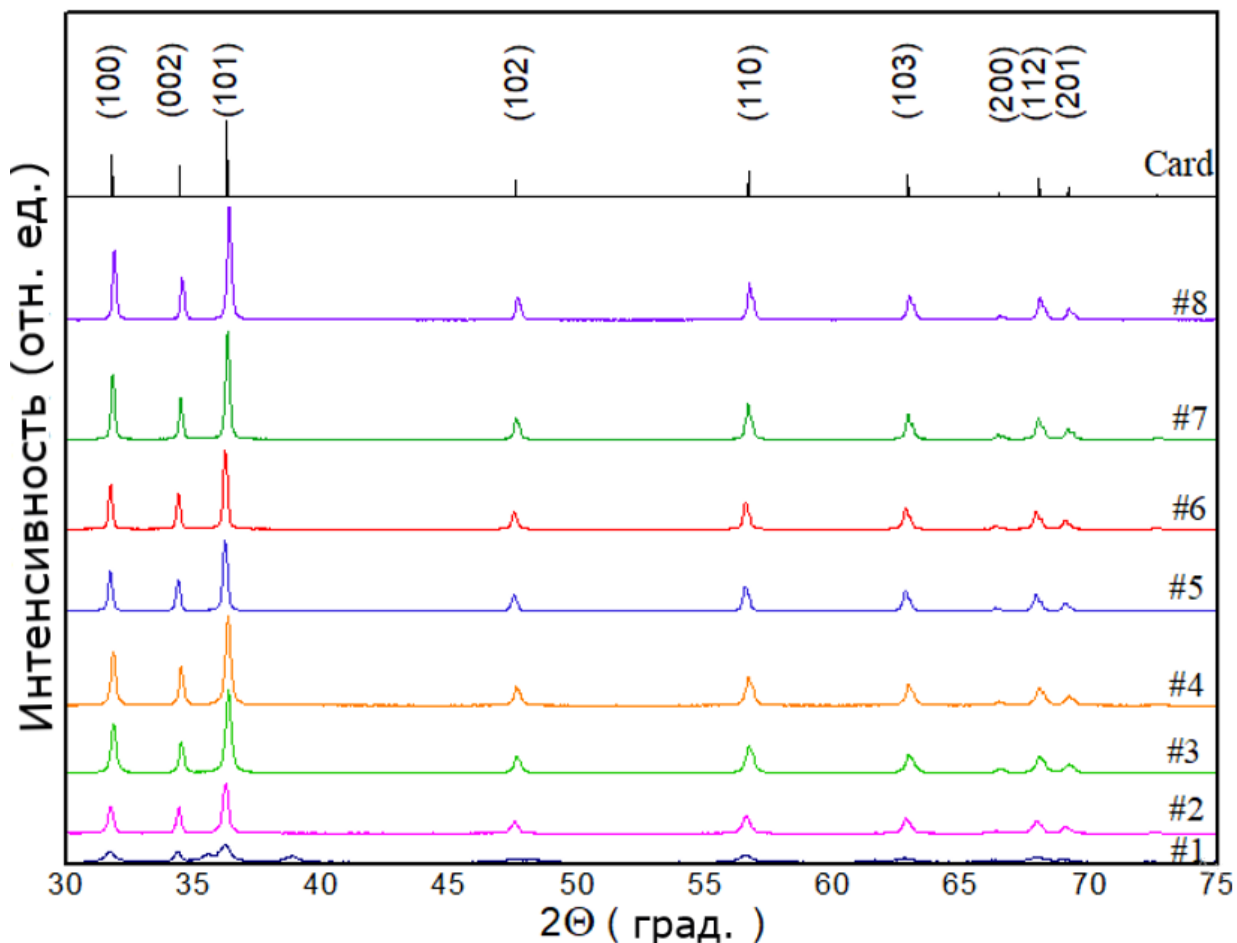


Рисунок 33 – Рентгенограммы образцов ZnO, полученных при отжиге ацетата цинка в атмосфере.

Полученные образцы #1 - #8 были также изучены методом рамановской спектроскопии. Спектры комбинационного рассеяния образцов полученных при отжиге ацетата цинка при температуре 400°C представлены на рисунке 34, где наблюдаются полосы колебательных мод: D при $\sim 1379 \text{ см}^{-1}$ и G при $\sim 1584 \text{ см}^{-1}$, характерные для структуры нанокристаллического графита, а также моды $\sim 99 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 438 \text{ см}^{-1}$, которые соответствуют пикам оксида цинка. Увеличение времени отжига ацетата цинка способствует появлению моды ZnO $\sim 438 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о кристаллизации образцов.

Анализ рамановских спектров исследуемых образцов ZnO показал, что при температуре отжига 400°C присутствуют пики ZnO и фаза аморфного углерода.

Отмечено, что увеличение продолжительности отжига и повышение температуры до 700°C способствуют увеличению рамановского сигнала, формированию и улучшению кристаллической структуры ZnO.

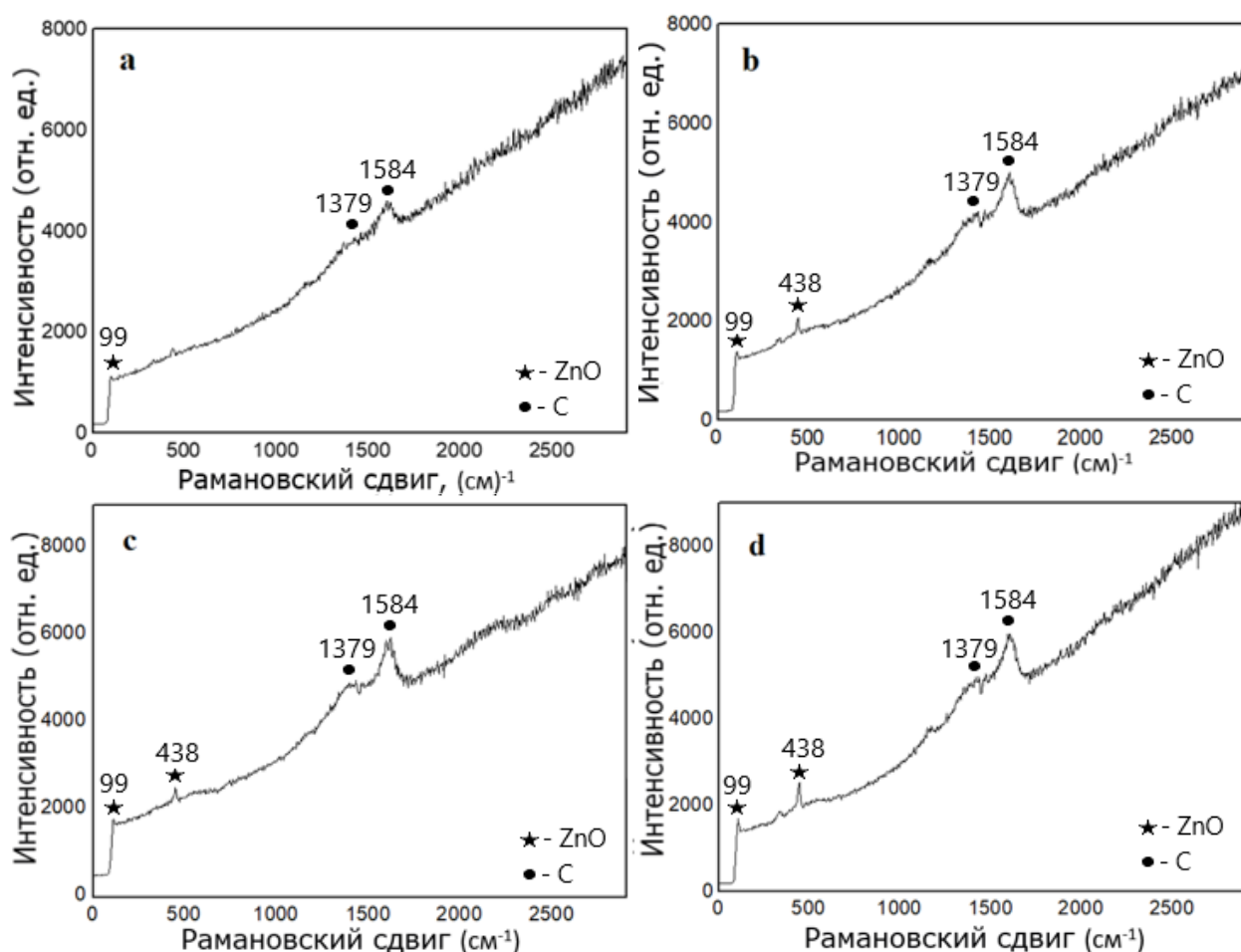


Рисунок 34 – Спектры комбинационного рассеяния образцов ZnO, полученных при термическом разложении ацетата цинка в атмосфере при температуре 400°C: #1 (a), #2 (b), #3 (c) и #4 (d).

И

з

р

и

с

у В спектре на рисунке 35 наблюдаются также полосы 1117 см⁻¹, 1376 см⁻¹, и 588 см⁻¹ характерные для пленок аморфного углерода. С увеличением времени отжига интенсивность пиков аморфного кремния снижается, а интенсивность колебания мод кристаллического ZnO увеличивается.

з

5

в

и

д

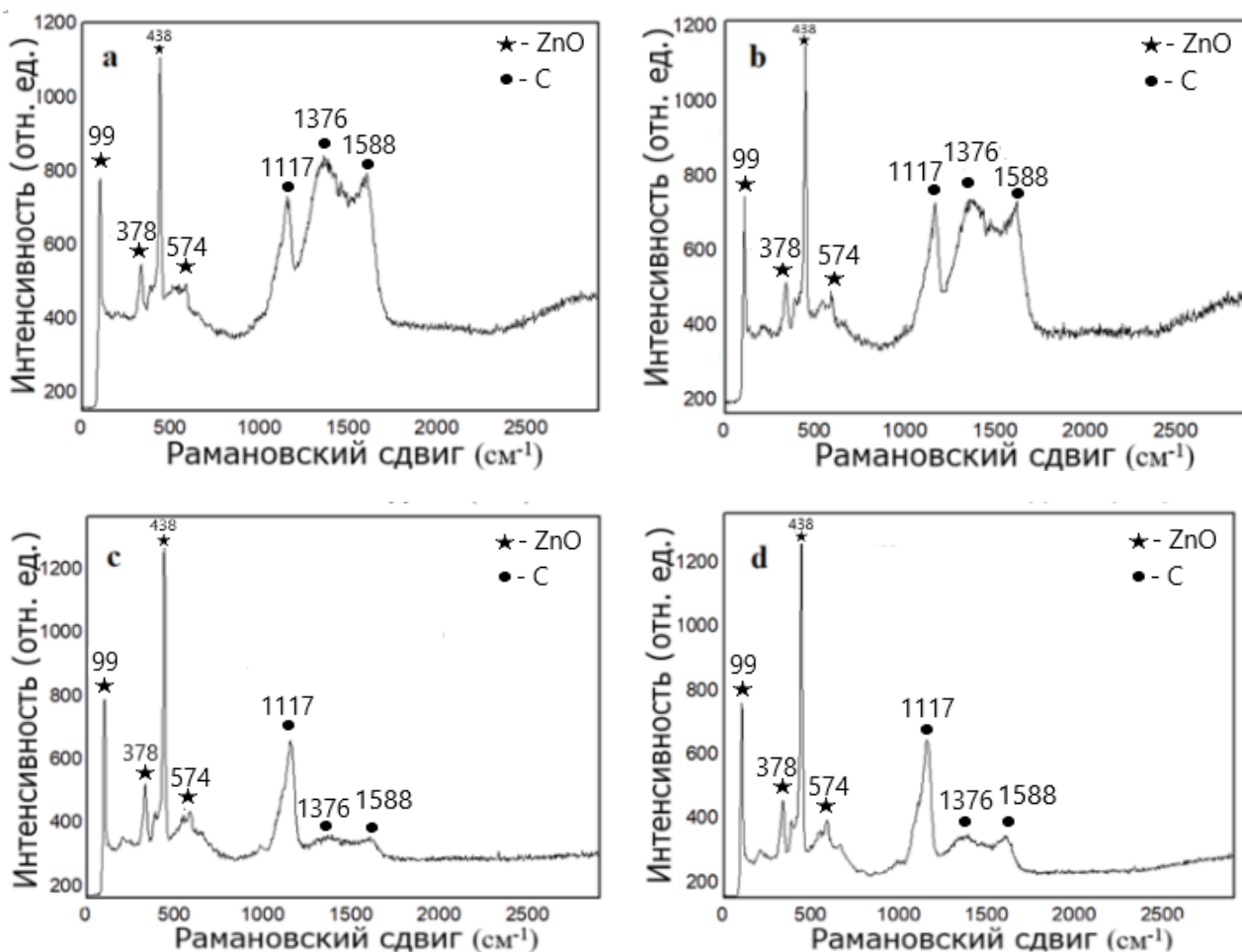


Рисунок 35 – Спектры комбинационного рассеяния образцов ZnO, полученных при термическом разложении ацетата цинка в атмосфере при температуре 700°C: #5 (a), #6 (b), #7 (c) и #8 (d).

Исследование фотокаталитической активности наночастиц ZnO

При исследовании фотокаталитической активности синтезированных ZnO NPs под действием ультрафиолетового излучения был использован водный раствор красителя RhB, содержащий 0.16 мг RhB на 1 л дистиллированной воды.

В данный раствор добавляли 9 мг образца ZnO. Далее раствор обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 30 мин с последующим перемешиванием на магнитной мешалке при комнатной температуре. Ртутная дуговая лампа (LIH Germany UL Q 14W 4P SE) мощностью 14Вт, которая помещалась в колбу с приготовленным раствором красителя, была использована для ультрафиолетового освещения.

На рисунках 36 и 37 показаны спектры деградации водного раствора RhB-красителя на поверхности синтезированных образцов ZnO. Забор проб раствора RhB для измерения спектров оптического поглощения осуществлялся через каждые 30 минут в течение 150 минут. Из спектра абсорбции водного раствора RhB видно, что максимум интенсивности поглощения исходного раствора RhB с порошком ZnO приходится на ~ 556 нм.

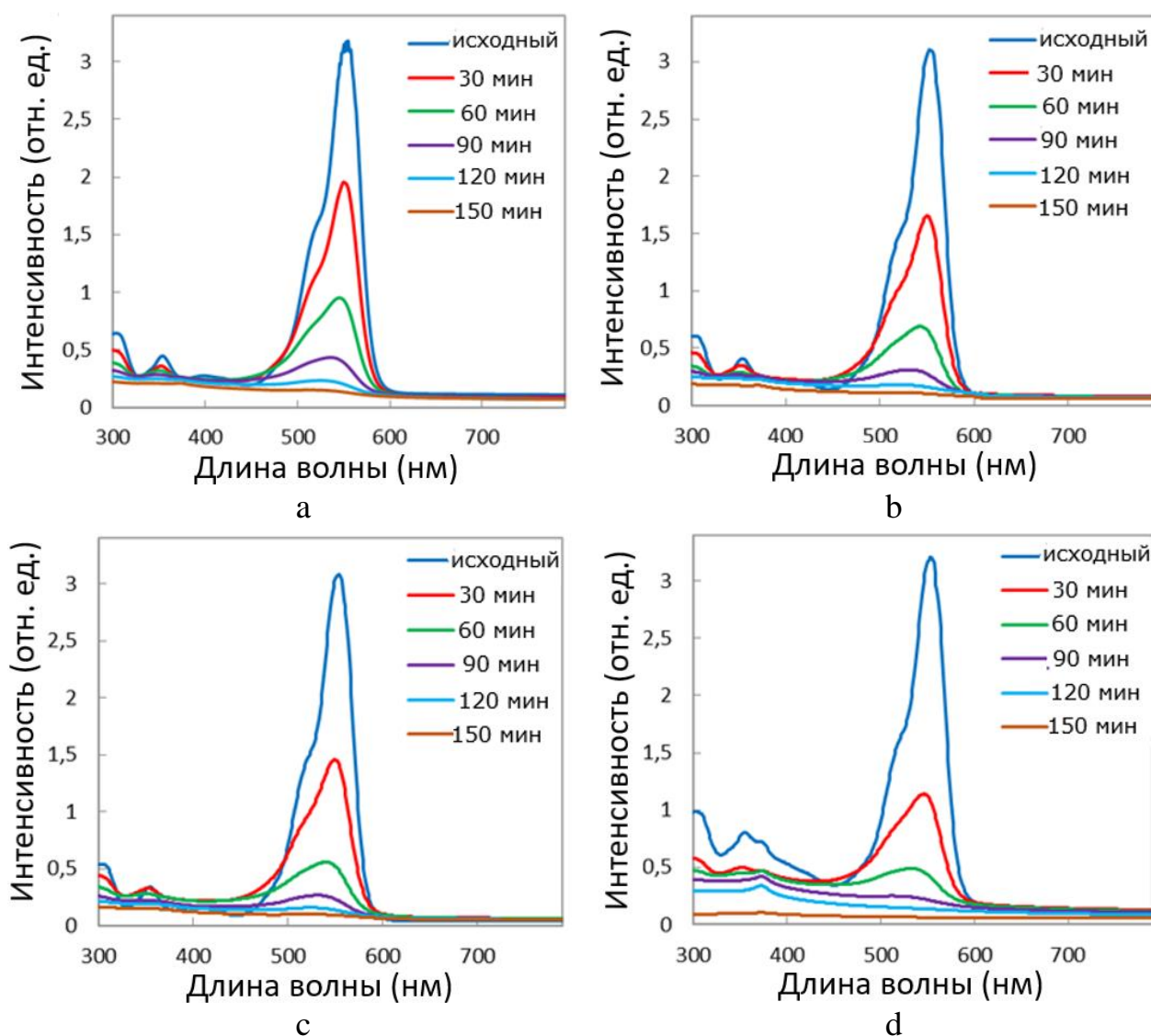


Рисунок 36 – Спектры оптической плотности при деградации раствора родамина-В в присутствии наночастиц ZnO под действием УФ-излучения: #1 (a), #2 (b), #3 (c) и #4 (d).

Отмечено, что при увеличении времени экспонирования интенсивность поглощения RhB постепенно снижается в присутствии ZnO NPs, что свидетельствует об уменьшении концентрации красителя RhB. Относительная концентрация красителя RhB уменьшается с увеличением времени экспозиции, при этом для всех представленных образцов краситель RhB значительно деградирует на поверхности ZnO NPs под действием УФ освещения в первые 30 мин экспозиции и практически полностью исчезает через 150 минут.

С целью проведения количественного анализа фотокаталитической активности всех синтезированных образцов ZnO NPs было рассчитано отношение $R=C/C_0$ как функция от времени УФ-освещения (рисунок 38) [281]. В данном соотношении C – концентрация красителя после облучения его УФ-излучением при максимальной интенсивности (556 нм), C_0 – начальная концентрация красителя RhB.

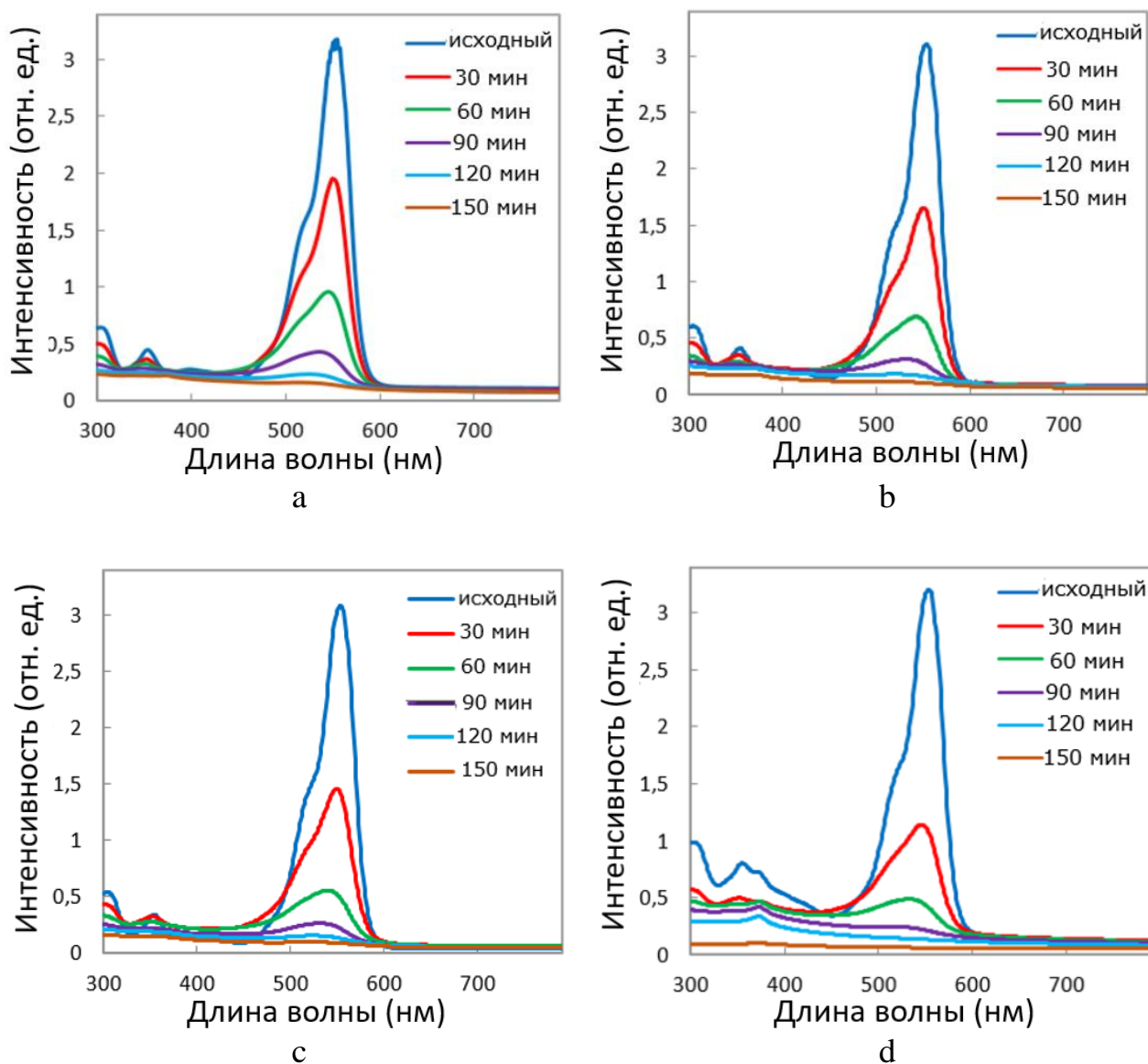


Рисунок 37 – Спектры оптической плотности при деградации раствора родамина-В в присутствии наночастиц ZnO под действием УФ-излучения: #5 (а), #6 (b), #7 (с) и #8 (d).

Скорость фотодegradации полученных образцов ZnO была рассчитана на основании кинетической модели Ленгмюра – Хиншелвуда [282] по формуле (7) (раздел 3.2).

Зависимость $\ln(C_0/C)$ как функции от времени УФ-освещения приведена на рисунке 39. Значения как минимальной k_{\min} , максимальной k_{\max} , так и средней скорости degradation красителя k_{av} в присутствии ZnO фотокатализаторов, рассчитанные через каждые 30 минут, показаны в таблице 7. На основании соотношения $R^* = 100(1 - R)$ произведена оценка процентного содержания распавшегося красителя RhB в водном растворе за 2.5 часа экспозиции в присутствии синтезированных образцов ZnO.

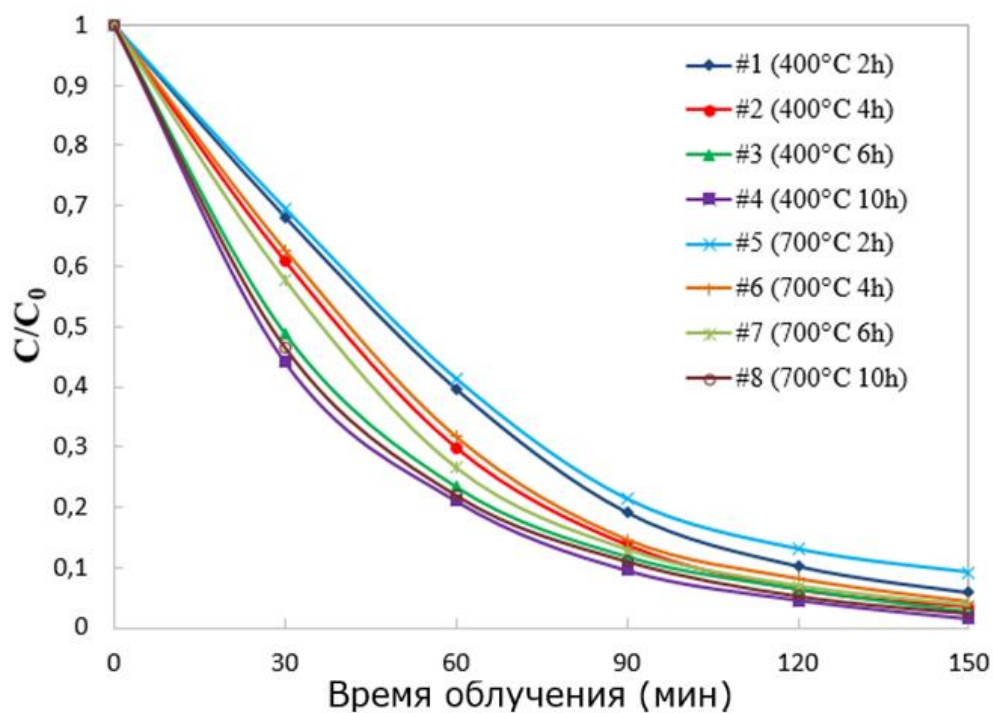


Рисунок 38 – Изменение концентрации C/C_0 красителя RhB в присутствии наночастиц ZnO при УФ-освещении.

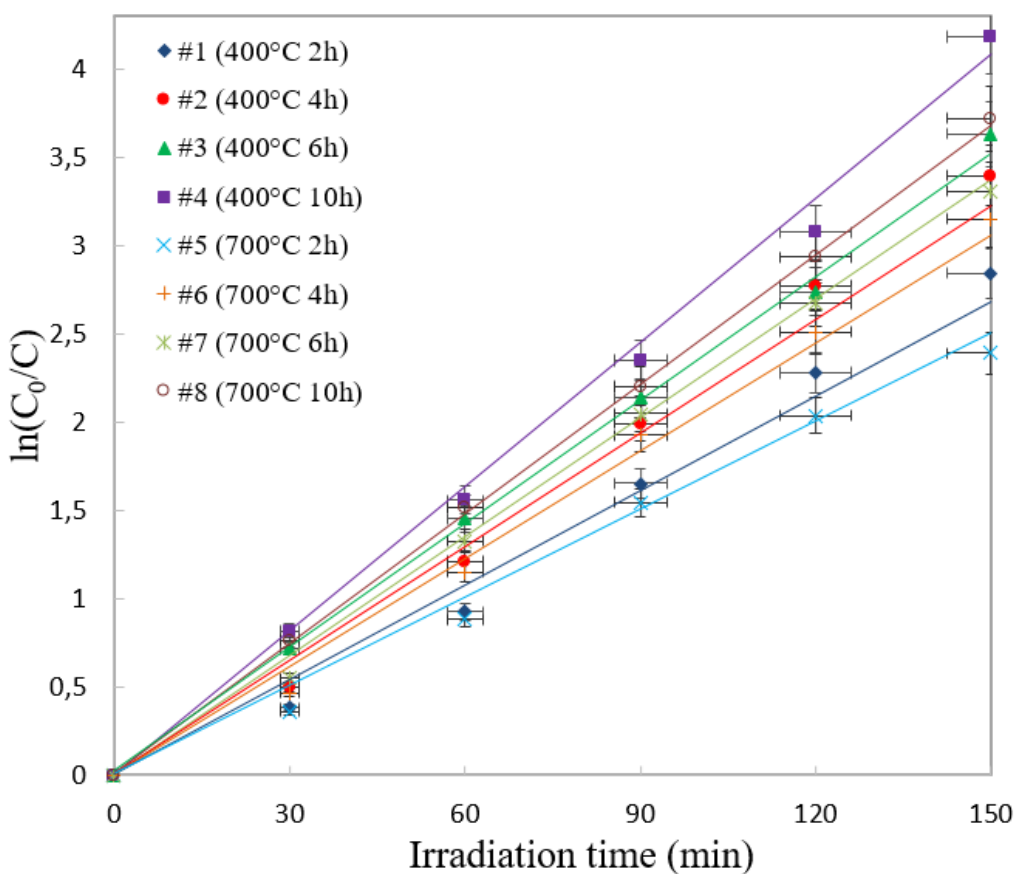


Рисунок 39 – Изменение концентрации $\ln(C_0/C)$ красителя RhB в присутствии наночастиц ZnO при УФ-освещении.

Как следует из рисунков 38, 39 и данных таблицы 7, в присутствии всех рассмотренных образцов ZnO отмечается высокая скорость деградации красителя RhB в водном растворе под действием УФ-излучения. Отмечен рост фотокаталитической активности полученных образцов ZnO при увеличении температуры синтеза, что коррелирует с увеличением кристалличности наночастиц. При этом скорость разложения красителя в присутствии образцов с большим соотношением длина / толщина наночастиц выше. Таким образом, при данном методе синтеза наночастиц факторами, влияющими на фотокаталитическую активность, являются как степень кристалличности образцов, так и морфология наночастиц.

Таблица 7 – Фотокаталитическая активность наночастиц ZnO.

Образец	R* после 150 мин, %	k, мин ⁻¹		k _{av} , мин ⁻¹	k _{av} , час ⁻¹
		min	max		
#1	94.18	0.013	0.018	0.017	1.014
#2	96.66	0.017	0.023	0.021	1.256
#3	97.36	0.023	0.024	0.024	1.427
#4	98.48	0.026	0.028	0.027	1.595
#5	90.84	0.012	0.017	0.015	0.923
#6	95.72	0.015	0.021	0.020	1.177
#7	96.35	0.018	0.023	0.022	1.291
#8	97.58	0.024	0.025	0.025	1.493

Наибольшей фотокаталитической активностью 98.48% обладал образец #4, полученный при 400°C в течение 10 часов, средняя скорость деградации красителя с которым составила 0.027 мин⁻¹ (1.595 час⁻¹).

Наименьшая активность 90.84% наблюдалась у образца #5, полученного при 700°C в течение 2 часов со средней скоростью деградации RhB 0.015 мин⁻¹ (0.923 час⁻¹).

На рисунке 40 представлены спектры ФЛ полученных образцов ZnO. Спектры фотолюминесценции согласуются с выводами, сделанными выше. Как показано на рисунке 40, интенсивность ФЛ при излучательной рекомбинации глубоких дефектных уровней в образцах #4 и #8, полученных при наиболее продолжительном синтезе, достигает минимального значения.

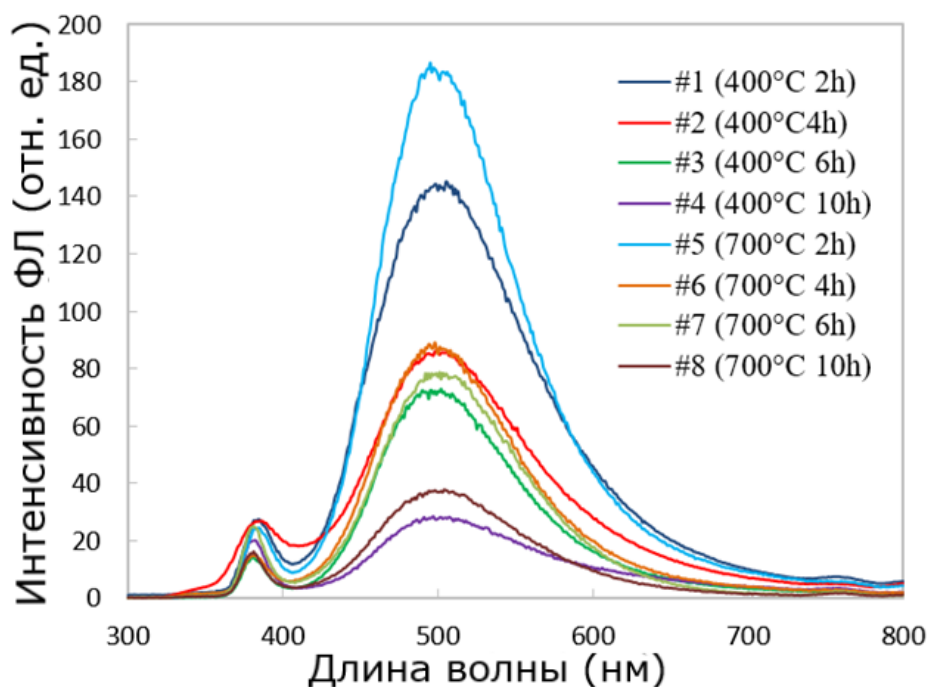


Рисунок 40 – Спектры ФЛ синтезированных образцов ZnO, полученные при комнатной температуре с возбуждением на длине волны 300 нм.

Эти результаты могут свидетельствовать о пониженной концентрации дефектов в объеме и на поверхности наночастиц ZnO в таких образцах. То есть интенсивность ФЛ при излучательной рекомбинации в образцах минимальна из-за малой концентрации дефектов. Эти результаты свидетельствуют о том, что концентрация дефектов в объеме и на поверхности наночастиц ZnO невелика и, соответственно, в данных образцах возрастает время жизни фотогенерированных свободных носителей. Именно этот фактор может быть основной причиной высокой фотокаталитической активности данных образцов ZnO.

Выводы по разделу. Методом термического разложения получены наночастицы ZnO, обладающие высокой фотокаталитической активностью. Изучено влияние продолжительности синтеза на морфологию, оптические структурные и фотокаталитические свойства синтезированных образцов. Показано, что все образцы поглощают свет в УФ-диапазоне. Показано, что полученные образцы ZnO обладают структурой, близкой к эталонному образцу (карта JCPDS № 70-8072) с параметрами решетки a - 3.2465 Å и c - 5.2030 Å. Отмечено, что наибольшей интенсивностью обладали рефлексы [100], [101] и [002], при этом интенсивность рефлексов растет при увеличении продолжительности отжига. Среди всех дифракционных пиков особенно выделяется интенсивный рефлекс (101), демонстрирующий кристаллическую природу наночастиц ZnO. Анализ рамановских спектров исследуемых образцов ZnO показал, что увеличение продолжительности отжига и повышение температуры до 700°C способствуют увеличению рамановского сигнала, формированию и улучшению кристаллической структуры ZnO.

Отмечен рост фотокаталитической активности полученных образцов ZnO при увеличении продолжительности синтеза, что коррелирует с увеличением кристалличности структур. Таким образом, при данном методе синтеза наночастиц факторами, влияющими на фотокаталитическую активность, являются как степень кристалличности образцов, так и морфология наночастиц. Наибольшей фотокаталитической активностью 98.48% обладал образец #4, полученный при 400°C в течение 10 часов, средняя скорость деградации красителя с которым составила 0.027 мин⁻¹ (1.595 час⁻¹). Наименьшая активность 90.84% наблюдалась у образца #5, полученного при 700°C в течение 2 часов со средней скоростью деградации RhB 0.015 мин⁻¹ (0.923 час⁻¹). Замечено, что основными факторами, влияющими на фотокаталитическую активность, являются высокая удельная поверхность образцов и низкая концентрация дефектов.

Предлагаемый способ синтеза наночастиц ZnO прост, экономичен, не требует сложного дорогостоящего оборудования. Наночастицы, полученные приведенным методом, могут использоваться в качестве высокоактивных фотокатализаторов для разложения органических загрязнителей под действием УФ-излучения на крупномасштабных производствах благодаря своей простоте, низкой стоимости, высокой производительности и возможности вторичной переработки.

3.4.2 Использование оксида цинка для разложения органического пестицида

Не менее опасными химическими загрязнителями являются пестициды, используемые в сельскохозяйственной отрасли для уничтожения различных видов вредителей, наносящих ущерб культурам. В последнее время в аграрной промышленности все чаще используют фосфорорганические пестициды в качестве альтернативы хлорорганическим соединениям, так как фосфорорганические пестициды считаются менее опасными из-за их быстрой деградации в окружающей среде. Однако, если органофосфаты соответствуют подходящим условиям окружающей среды, они могут сохраняться во многих компонентах окружающей среды в течение длительного периода времени [283].

Ярким примером фосфоорганических пестицидов является диметоат, который может вызывать неврологические расстройства, снижать репродуктивность, повреждать ДНК и вызывать другие гистопатологические изменения [284]. Хотя диметоат является весьма токсичным и классифицируется как умеренно опасный, он крайне опасен для обитателей водоемов и серьезно влияет на их физиологию и поведение [285]. Кроме того, недавние исследования показывают, что остатки диметоата и его производных могут быть обнаружены в фруктах, овощах и даже в коровьем молоке [284].

Масштабное использование пестицидов для увеличения прибыли от сельскохозяйственного производства привело к загрязнению сточных вод вредными выбросами и нанесению серьезного ущерба окружающей среде. В силу своей природы эти соединения потенциально токсичны для многих живых

организмов, включая человека [286]. В связи с этим остро стоит вопрос очистки сточных вод от пестицидов и других загрязнений.

Разложение водного раствора фосфорорганического инсектицида Би-58 Нового было исследовано в присутствии синтезированных образцов ZnO методом, описанном в разделе 2.3, продемонстрировавшим высокую фотокаталитическую активность в отношении органического красителя Родамина В. Основным действующим веществом пестицида Би-58 Нового является диметоат $C_5H_{12}NO_3PS_2$ ($CH_3NHCOCH_2SPS(OCH_3)_2$). Диметоат (Dimethoate, 2-dimethoxyphosphinothioylsulfanyl-N-methylacetamide) относится к классу фосфорорганических соединений (сложный эфир фосфорной кислоты). Благодаря системному действию диметоат проникает внутрь растений и уничтожает скрытоживущих вредителей. Он обладает системной активностью, кишечным и контактным действием, является ингибитором холинэстеразы, действуя на нервную систему и вызывая угнетение дыхания и сердечной деятельности, представляет угрозу для здоровья человека.

С целью исследования количественного состава диметоата и инсектицида Би-58 Нового в водных растворах, подвергнутых ультрафиолетовому облучению в присутствии частиц оксида цинка, был проведен их количественный анализ. Разделение и определение диметоата проводилось на высокоэффективном жидкостном хроматографе (ВЭЖХ) Agilent 1200 series (Agilent, Германия), оснащенный четырехканальным градиентным насосом, дегазатором, автосамплером, термостатом колонок и диодно-матричным детектором. Разделение проводили на колонке Agilent Zorbax SB-C18 4,6x150 мм, диаметр частиц - 3,5 мкм. Время анализа составляло 10 мин. В качестве элюента использовали смесь ацетонитрила:вода (600:300). Раствор хроматографировали при 60 об. % ацетонитрила в изократическом режиме со скоростью потока 1мл/мин. Температуру колонки поддерживали постоянной на уровне 30°C. Объем вводимой пробы составлял 20 мкл. Детектирование проводили на длине волны 270 ± 8 нм. Для определения содержания диметоата в исследуемых водных растворах был построен градуировочный график (рисунок 41).

Количественное определение диметоата проводили методом абсолютной калибровки. Рабочие стандартные растворы с концентрациями 5,0 25,0 и 50,0мкг/л готовили из основного стандартного раствора диметоата, соответствующим последовательным разбавлениям подвижной фазой для ВЭЖХ. Концентрация исходного стандартного образца составляла 100 мкг/л. Коэффициент корреляции градуировочного графика в данном диапазоне составил $R=0.9654$ (рисунок 41).

Спектры оптического поглощения водного раствора инсектицида Би-58 Нового с образцом ZnO, полученным при термическом разложении дигидрата ацетата цинка в атмосфере при температуре 400°C, подвергнутого УФ-освещению в течение 120 мин представлены на рисунке 42. Отмечено, что с увеличением времени УФ освещения раствора интенсивность поглощения возрастает, а край спектра поглощения немного смещается в область более низких энергий $h\nu$. На рисунке 43 приведены снимки исходного водного

раствора Би-58 Нового в присутствии образца ZnO и через каждые последующие 30 минут УФ освещения.

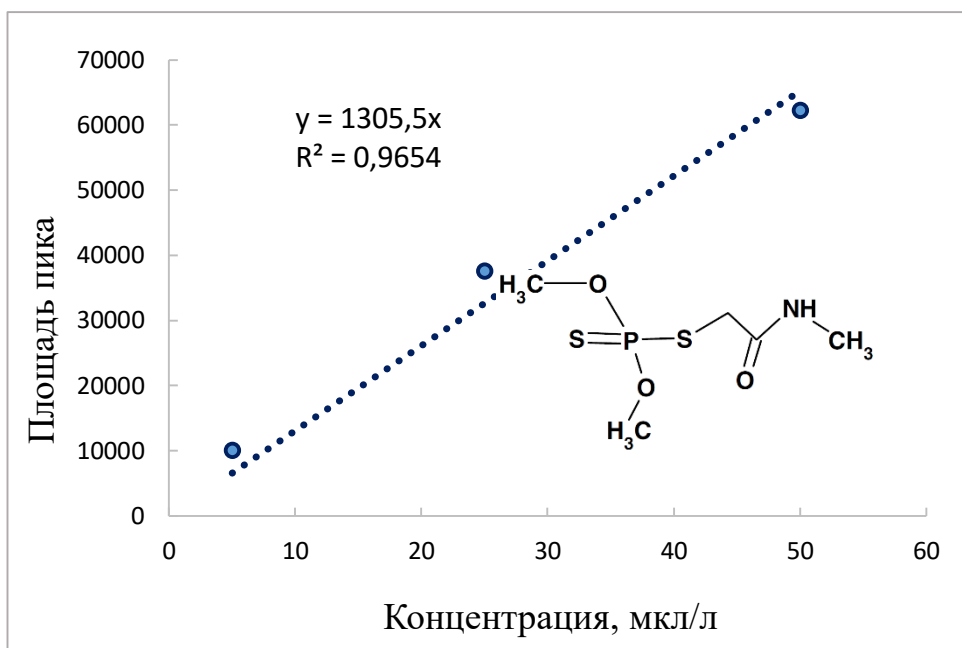


Рисунок 41 – Градуировочный график диметоата и его структурная формула.

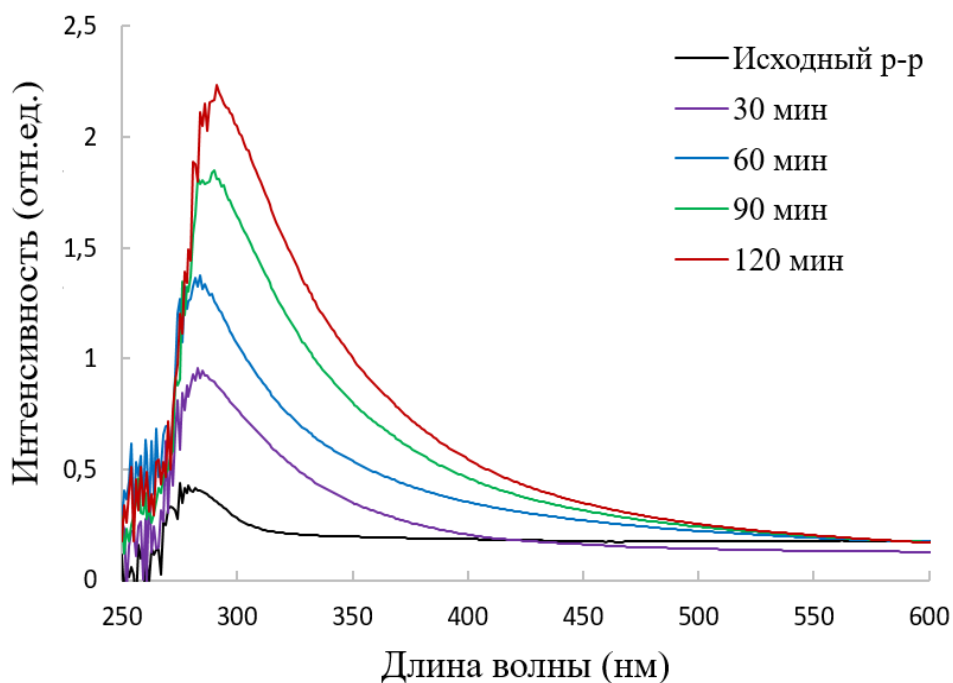


Рисунок 42 – Спектры оптической плотности водного раствора инсектицида Би-58 Нового с полученным образцом ZnO при УФ-освещении в течение 120 мин.

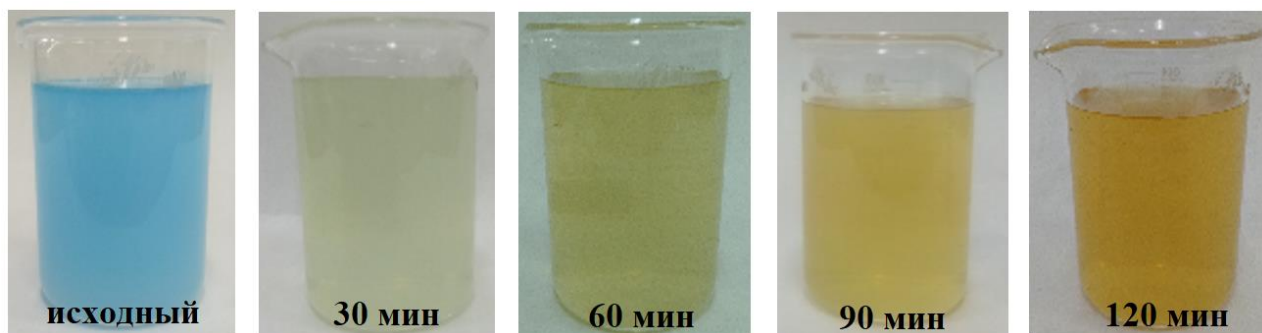


Рисунок 43 – Снимки водного раствора инсектицида БИ-58 Нового с полученным образцом ZnO при УФ-освещении в течение 120 мин.

На рисунке 44 представлены хроматограммы водных растворов диметоата, инсектицида БИ-58 Нового без ZnO, а также инсектицида БИ-58 Нового, содержащего синтезированные образцы ZnO. Для водного раствора инсектицида БИ-58 Нового в присутствии синтезированных образцов ZnO представлены хроматограмма исходного раствора и хроматограммы данного раствора, подвергнутого УФ излучению в течение 120 минут. Забор проб производился через каждые 30 минут облучения.

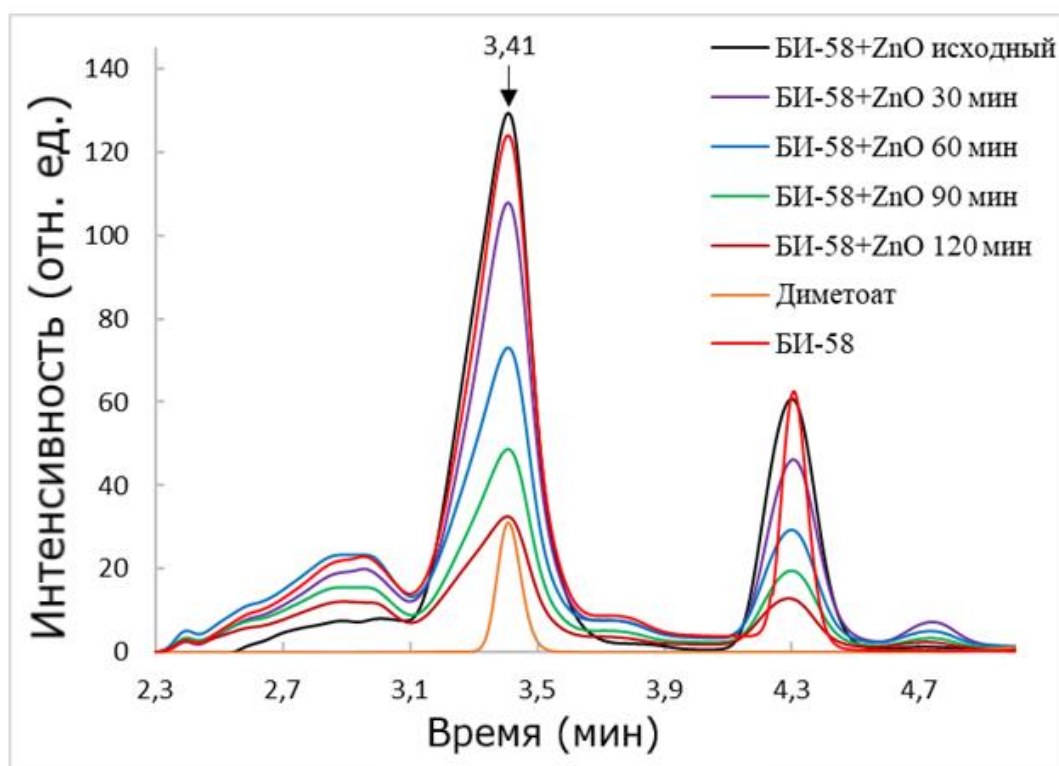


Рисунок 44 – Хроматограммы водных растворов диметоата, пестицида БИ-58 Нового без ZnO и инсектицида БИ-58 Нового, содержащего синтезированные образцы ZnO, при УФ освещении.

При количественном определении диметоата методом ВЭЖХ было установлено, что концентрация диметоата в исходном образце БИ-58 составляет 0,61 мкг/л, а концентрация образца с водным раствором БИ-58 и ZnO при УФ освещении в течение 120 минут составляет 0,16 мкг/л. Таким образом, было установлено, что концентрация водного раствора БИ-58 с ZnO при УФ обработке в течение 120 минут уменьшается приблизительно в 4 раза, что свидетельствует о разложении пестицида.

Результаты исследования фотолюминесцентных свойств водного раствора пестицида БИ-58 Нового и синтезированного образца ZnO под действием УФ излучения приведены на рисунке 45. Отмечено, что исследуемый раствор БИ-58 Нового обладает фотолюминесценцией (ФЛ) в ультрафиолетовом диапазоне с максимумом, приходящимся на длину волны 300 нм. При увеличении времени экспозиции интенсивность ФЛ постепенно, практически линейно возрастает (вставка на рисунке 45).

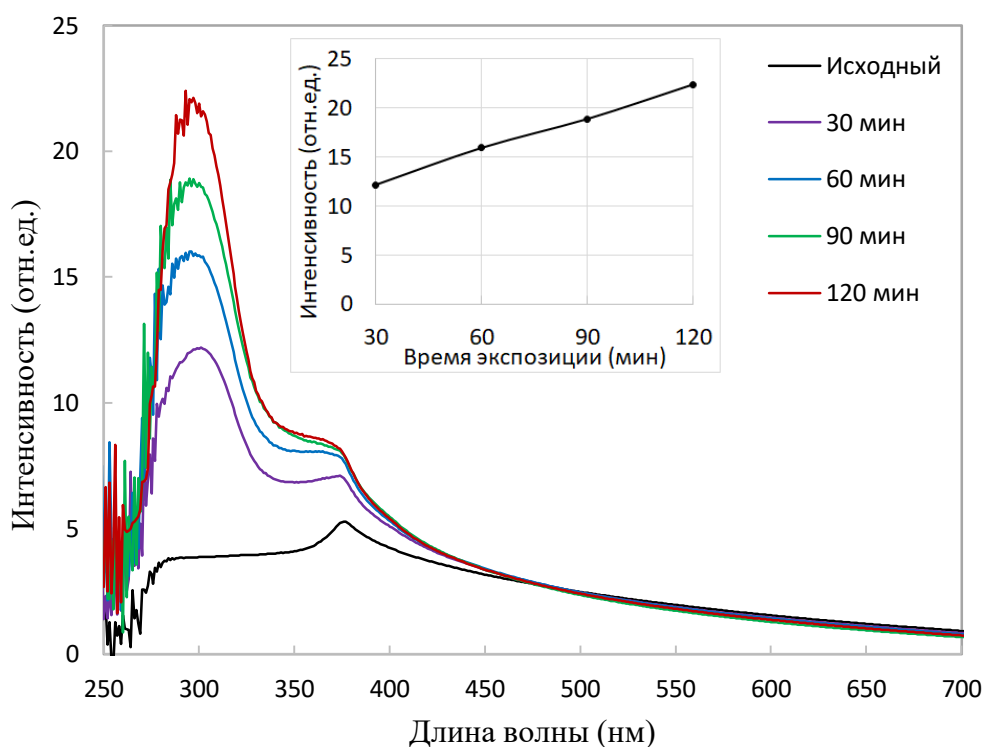


Рисунок 45 – Спектры фотолюминесценции водного раствора БИ-58 Нового в присутствии ZnO исходного и при УФ облучении в течение 120 минут.

Увеличение интенсивности ФЛ при уменьшении концентрации пестицида в растворе объясняется ферстеровским резонансным переносом энергии, при котором происходит перенос энергии возбуждения между молекулами-хромофорами в ближнем поле за счет диполь-дипольного взаимодействия, или транспортом электронов при контакте молекул пестицида-акцепторов с поверхностью частиц ZnO (соответственно уменьшением вклада электронов ZnO в ФЛ) [287]. Таким образом, увеличение интенсивности ФЛ при увеличении времени экспозиции также свидетельствует о деградации пестицида в растворе.

Выводы по разделу. Образцы оксида цинка, полученные простым методом термического разложения дигидрата ацетата цинка при температуре 400°C в течение 10 часов, продемонстрировали фотокаталитическую активность в отношении фосфорорганического инсектицида БИ-58 Нового.

Показано, что концентрация пестицида в водном растворе в присутствии синтезированных образцов ZnO под действием УФ излучения в течение двух часов уменьшается в 4 раза. Таким образом, использованный простой в исполнении метод синтеза наночастиц ZnO экономичен, не требует сложного дорогостоящего оборудования, пригоден для крупномасштабного производства высокоактивных ZnO фотокатализаторов для разложения вредных органических загрязнителей водоемов под УФ-излучением благодаря своей невысокой стоимости и высокой фотокаталитической активности.

3.5 Фотокаталитическая активность композиционных соединений ZnO/CuO

3.5.1 Влияние температуры синтеза на свойства композитов ZnO / CuO

Наноструктурированные композиты ZnO/CuO были синтезированы методом химического осаждения в водном растворе, содержащем хлорид цинка ZnCl₂ 2.0 мМ, сульфат меди CuSO₄·5H₂O 1.0 ммоль и 10.0 ммоль NaOH. Синтез осуществлялся в герметично закрытом стеклянном стакане на водяной бане в течение трех часов при температурах 80°C (образец ZCP#1), 75°C (образец ZCP#2), 70°C (образец ZCP#3), уровень pH при этом был равен 11. По окончании синтеза полученные образцы были многократно промыты водой и высушены при температуре 125°C в течение 12 часов.

Морфология. Как показали результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии, морфология образцов ZCP#1, ZCP#2 и ZCP#3 представляет собой тонкие нитевидные стержни ZnO с прикрепленными к ним наночастицами CuO (рисунки 46 - 48) [288].

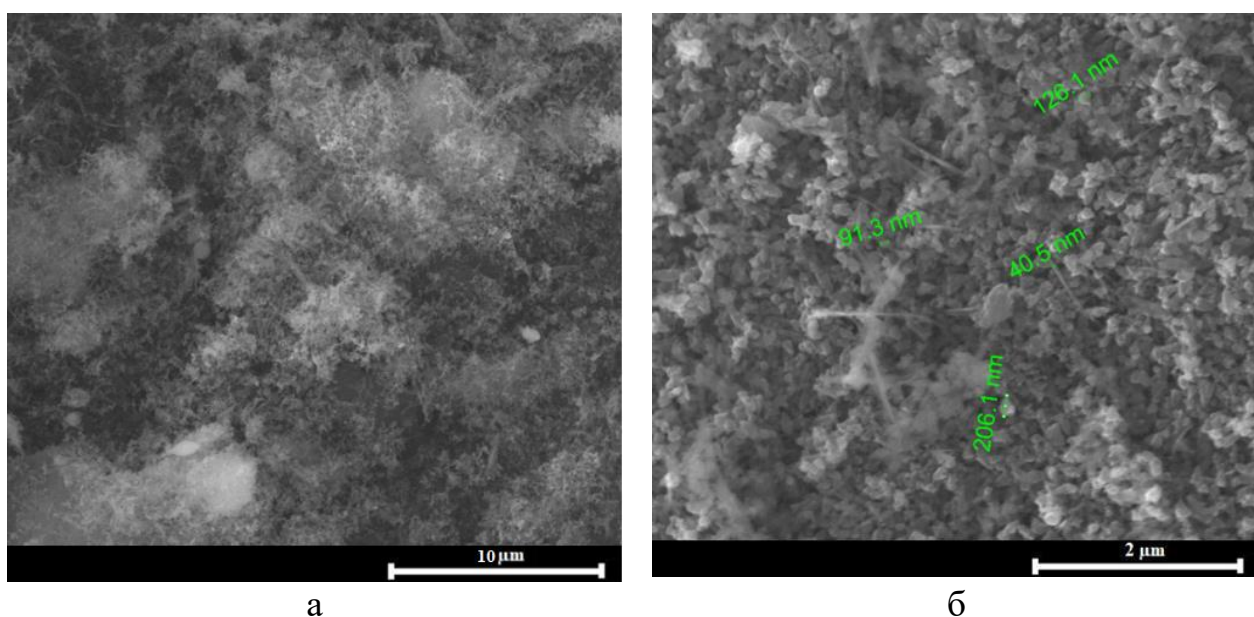


Рисунок 46 – СЭМ образца ZnO/CuO (ZCP#1), продолжительность синтеза 3 часа, температура 80°C, pH=11

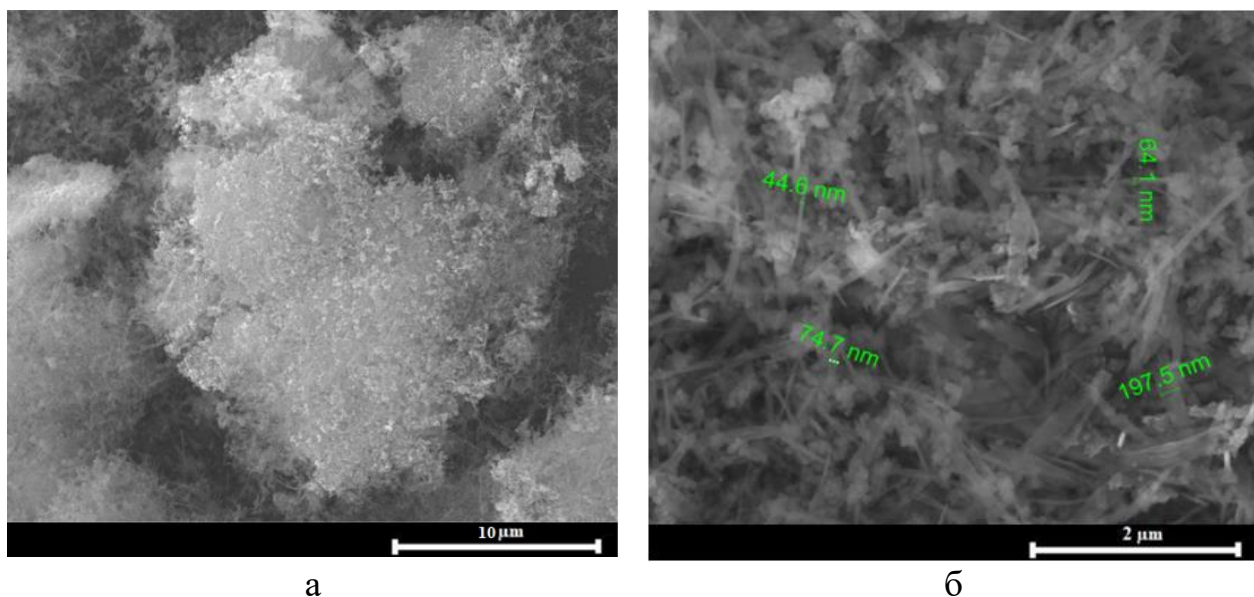


Рисунок 47 – СЭМ образца ZnO/CuO (ZCP#2), продолжительность синтеза 3 часа, температура 75°C, pH=11

Диаметр стержней изменяется в пределах (40-197) нм, частиц – (50-90) нм. Отмечено, что уменьшение температуры синтеза структур ZnO/CuO ведет к уменьшению размеров частиц данных композитов.

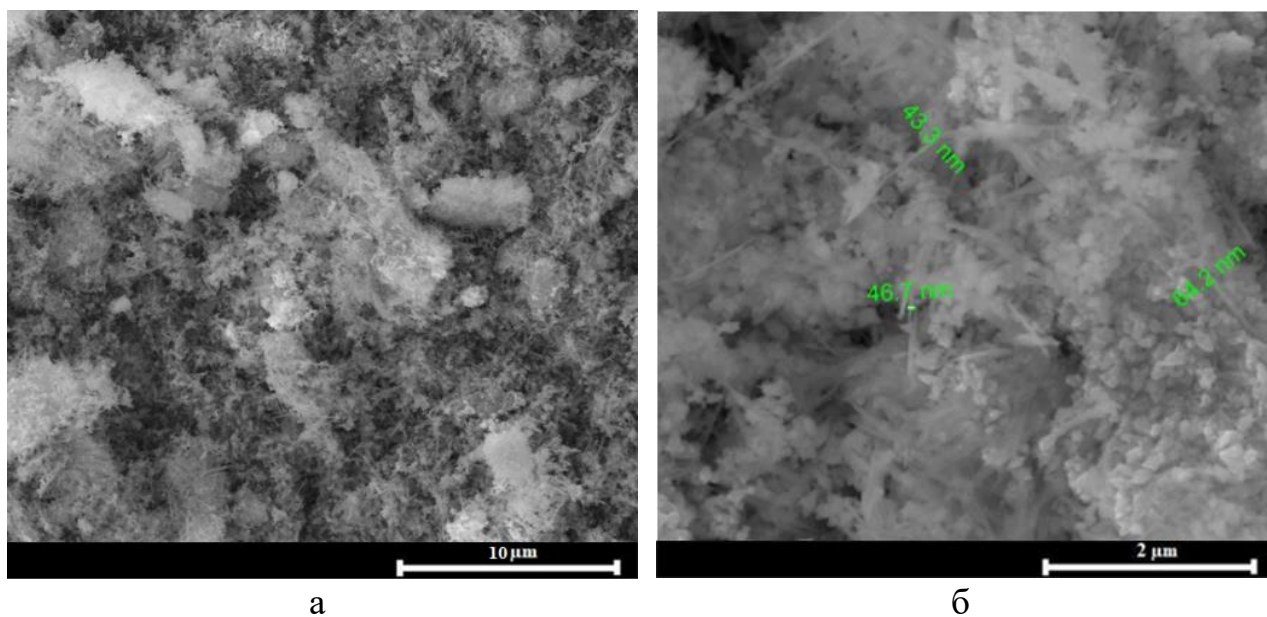


Рисунок 48 – СЭМ образца ZnO/CuO (ZCP#3), продолжительность синтеза 3 часа, температура 70°C, pH=11

Структурные свойства полученных образцов ZnO/CuO были исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Измерения XRD были выполнены при одних и тех же условиях для всех образцов. На рисунке 49 представлены дифрактограммы для образцов ZCP#1, ZCP#2, ZCP#3.

Видно, что основной фазой является оксид цинка (PDF Card №00-036-1451) с гексагональной кристаллической решеткой вюрцита. Присутствуют также слабые рефлексы от моноклинной решетки оксида меди CuO (PDF Card 00-041-0254). Отмечено небольшое уменьшение интенсивности рефлексов фазы CuO с уменьшением температуры синтеза [288]. Замечено небольшое увеличение полуширины для рефлексов (202) и (311) фазы CuO и (110) фазы ZnO. Оценка размеров кристаллитов по формуле Селякова - Шеррера соответствует данным, полученным методом электронной микроскопии.

Фотокаталитическая активность синтезированных образцов ZnO/CuO была изучена при деградации красителя RhB на поверхности ZnO/CuO NPs под воздействием УФ-освещения путем измерения спектров оптической плотности раствора.

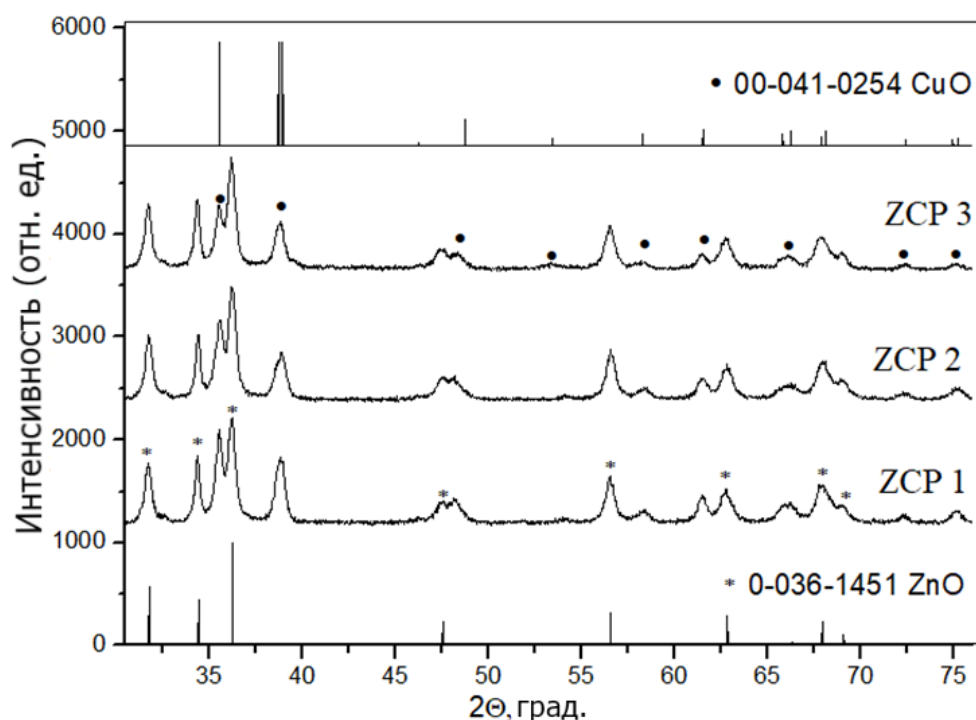


Рисунок 49 – Рентгенограммы образцов ZnO/CuO, синтезированных при температурах 70, 75 и 80°C.

Схематически процесс переноса заряда в композитах ZnO/CuO показан на рисунке 50 [289]. Фотоиндуцированная электронно-дырочная пара отделяется друг от друга в ZnO под воздействием ультрафиолетового излучения. Электроны переходят из валентной зоны (VB) в зону проводимости (CB), оставляя положительные дырки (h^+) в VB. После разделения электронов и дырок растворенный кислород (O_2), адсорбированный на ZnO, будет реагировать с фотоиндуцированными электронами с образованием супероксидных радикалов ($\bullet O_2^-$). Ввиду разности между шириной запрещенной зоны ZnO и CuO возникает прямой перенос фотоиндуцированных дырок от ZnO до CuO в нанокompозитах ZnO/CuO [290], что приводит к низкой скорости рекомбинации фотоиндуцированной электронно-дырочной пары.

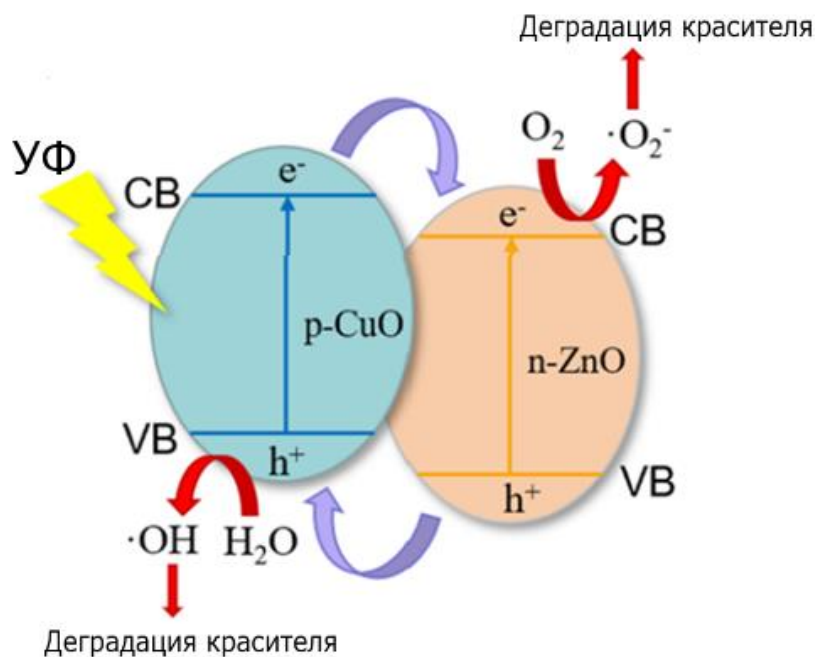


Рисунок 50 – Схема механизма распада красителя RhB на поверхности образцов ZnO/CuO [289].

Гидроксильные ионы (OH^-) окисляются в гидроксильные радикалы ($\cdot\text{OH}$) с помощью фотоиндуцированных дырок [291]. При этом молекулы красителя разлагаются на простую органику от непрерывно генерируемого реактива в виде окислителя и далее превращаются в CO_2 и H_2O . Следовательно, усиленную фотокаталитическую деградацию нанокompозитов ZnO/CuO можно связать с эффективным переносом заряда между ZnO и CuO.

На рисунке 51 показаны спектры деградации водного раствора RhB-красителя, содержащего 9 мг образцов ZCP#1, ZCP#2 и ZCP#3, под действием ультрафиолетового излучения. Забор проб раствора RhB для измерения спектров оптической плотности осуществлялся через каждые 30 минут в течение 2.5 часов. Из рисунка видно, что максимум интенсивности поглощения исходного раствора RhB с порошком ZnO/CuO приходится на 554 нм.

С увеличением времени экспонирования интенсивность поглощения RhB постепенно снижается в присутствии образцов ZnO/CuO, что свидетельствует об уменьшении концентрации красителя RhB.

Относительная концентрация красителя RhB уменьшается с увеличением времени экспозиции, при этом для всех представленных образцов краситель RhB значительно деградирует на поверхности образцов под действием УФ освещения в первые 30 мин экспозиции.

Кинетические кривые при фотодеградациии красителя RhB в присутствии ZnO/CuO как функция времени для образцов, синтезированных при различной температуре, при УФ-освещении показаны на рисунке 52. Композиты ZnO/CuO демонстрируют фотокаталитическую активность. При этом деградация красителя RhB происходила активнее на образцах, синтезированных при более низкой температуре 70°C (ZCP #3) (рисунок 52, таблица 8).

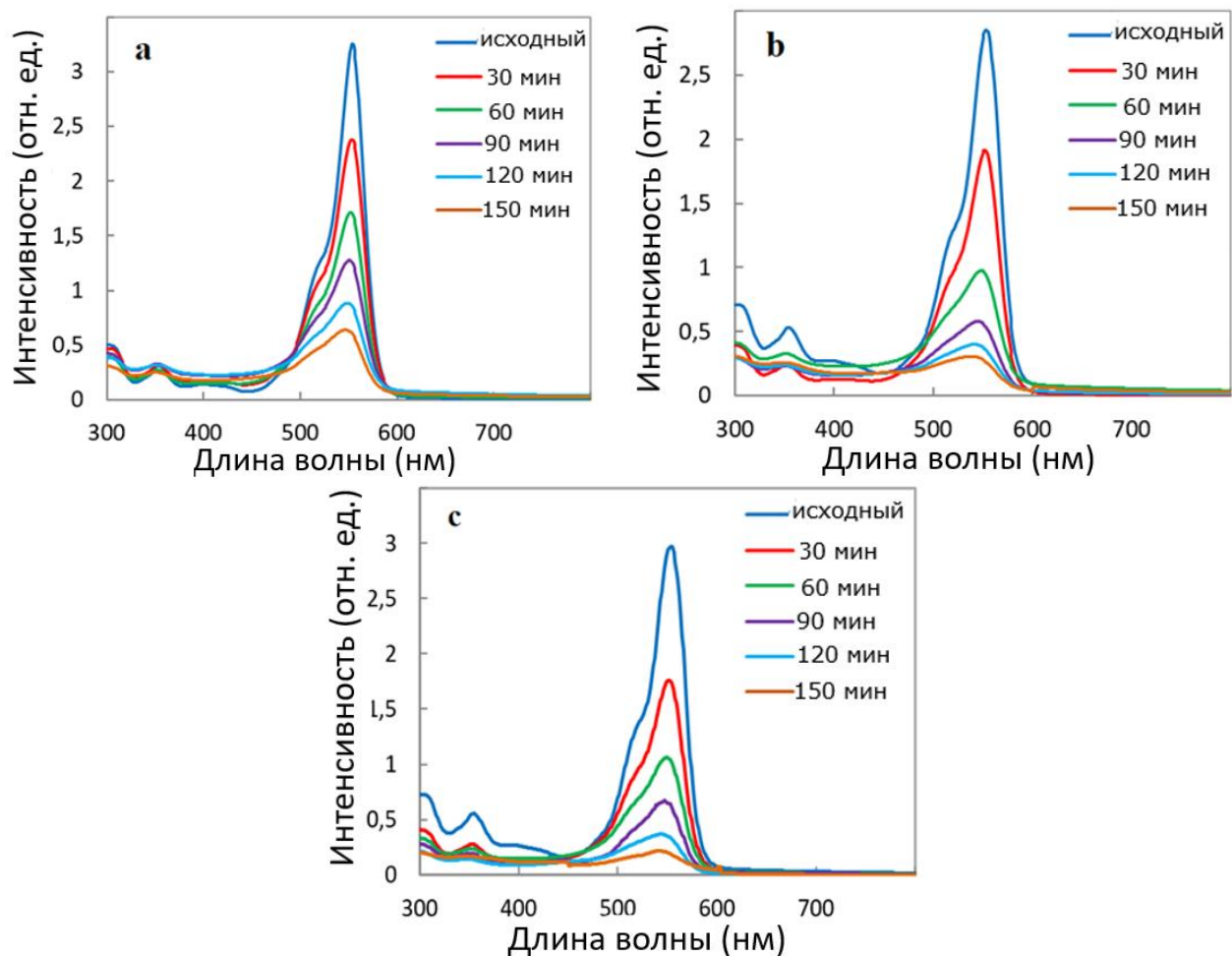


Рисунок 51 – Изменение спектров оптической плотности водного раствора RhB с образцами ZnO/CuO: а – ZCP#1, б – ZCP#2 и с – ZCP#3.

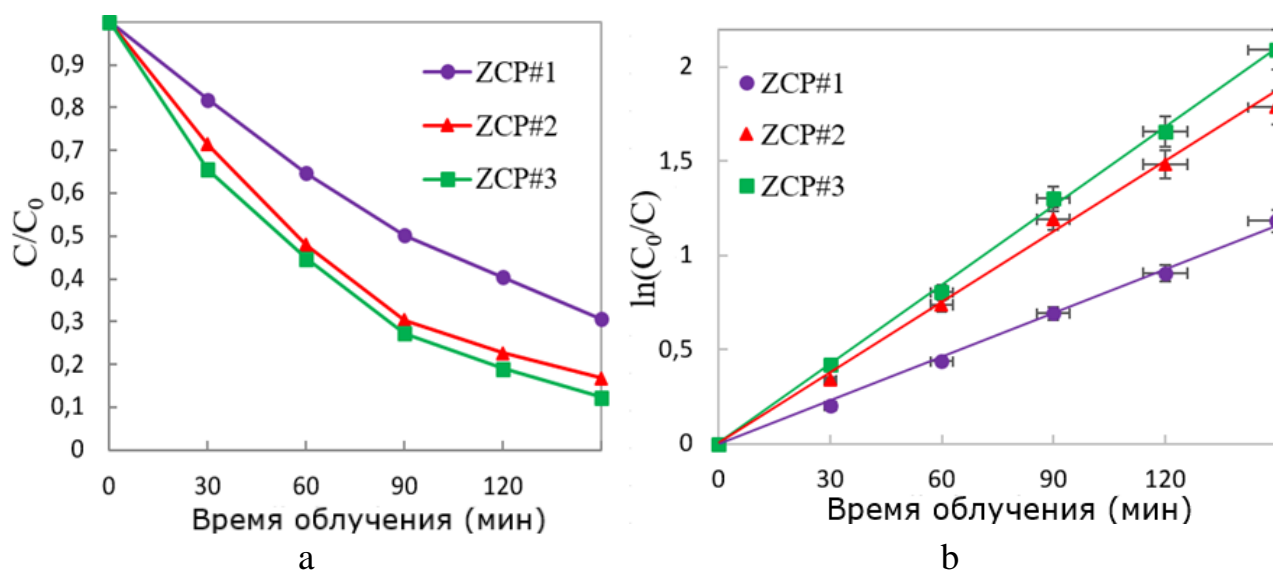


Рисунок 52 – Кинетические кривые при деградации раствора родамина-В в присутствии структур ZnO/CuO под действием УФ-излучения, ZCP#1, ZCP#2 и ZCP#3.

Таблица 8 – Фотокаталитическая активность композитов ZnO/CuO.

Образец	R* после 150 мин, %	k, мин ⁻¹		k _{ав} , мин ⁻¹	k _{ав} , час ⁻¹
		min	max		
ZCP#1	69,35	0.006	0.008	0.007	0.445
ZCP#2	83,21	0.011	0.013	0.012	0.732
ZCP#3	87,64	0.013	0.015	0.014	0.836

Наибольшее процентное содержание распавшегося красителя в водном растворе за 150 минут освещения ~ 88% отмечено для образца ZCP#3, синтезированного при температуре 70°C.

Выводы по разделу. Отработан низкочатратный синтез структур ZnO/CuO методом химического осаждения. Изучены фотокаталитическая активность, морфология и структурные свойства синтезированных образцов. Отмечено, что уменьшение температуры синтеза структур ZnO/CuO ведет к уменьшению размеров кристаллитов. Данные нанокompозиты ZnO/CuO перспективны к использованию в качестве каталитически активных веществ. Структуры ZnO/CuO демонстрируют фотокаталитическую активность, при этом деградация красителя RhB происходила активнее на образцах, синтезированных при более низкой температуре (ZCP#3), которые имели меньшие размеры нанокристаллов.

3.5.2 Влияние концентрации сульфата меди в растворе на свойства композитов ZnO/CuO

Нанокompозиты ZnO/CuO были синтезированы методом химического осаждения. Изучено влияние концентрации сульфата меди в водном растворе на свойства полученных образцов. Для этой серии экспериментов был использован водный раствор, содержащий хлорид цинка ZnCl₂ с концентрацией 20.0 мМ, сульфат меди CuSO₄×5H₂O с концентрацией от 0.1 до 1 мМ и 0.1 мМ NaOH. Содержание сульфата меди в растворах для синтеза представленных образцов составило: ZCP#5 – 1.0 ммоль, ZCP#6 – 0.5 ммоль, ZCP#7 – 0.1 ммоль. Синтез проводился в закрытом стеклянном стакане на водяной бане в течение 3-х часов при температуре 70°C. По окончании синтеза полученные образцы были тщательно промыты дистиллированной водой, затем проведена декантация центрифугированием и сушка при температуре 125°C в течение 12 часов.

Как показали результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии (рисунки 53, 55, 57), морфология образцов ZCP#5, ZCP#6 и ZCP#7 представляет собой тонкие пластины ZnO, погруженные в хлопьевидную структуру CuO [292].

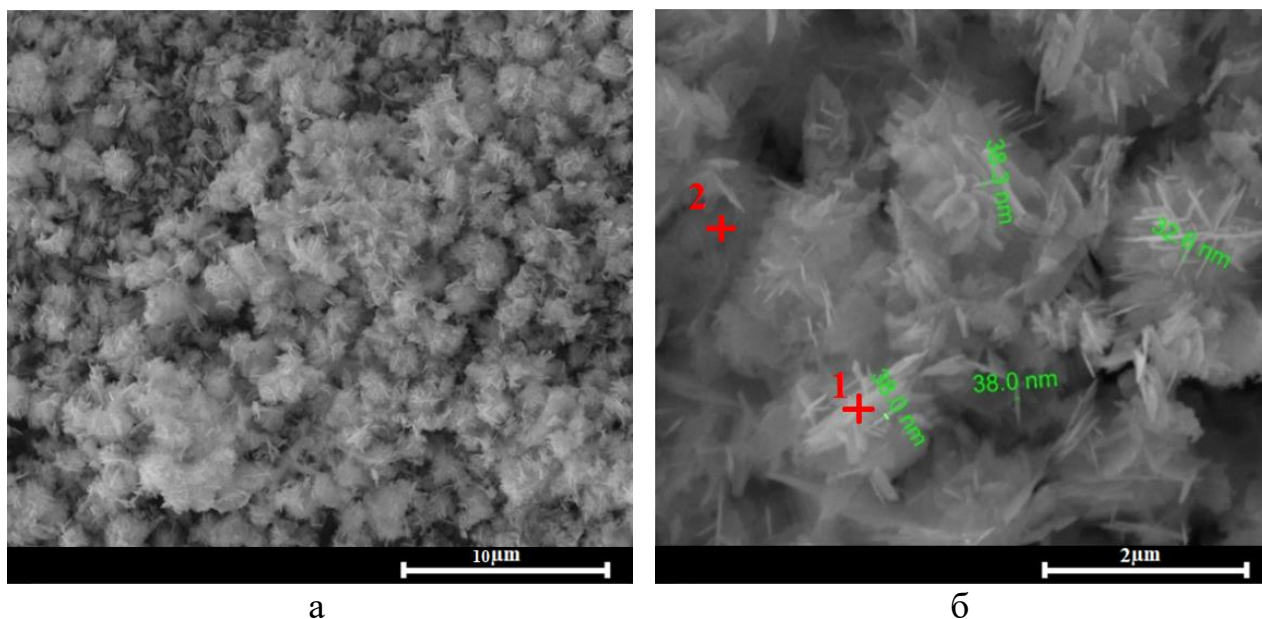


Рисунок 53 – СЭМ образца ZnO/CuO (ZCP#5), продолжительность синтеза 3 часа, температура 70°C, 1.0 ммоль сульфата меди.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии был исследован элементный состав образцов (рисунки 54, 56, 58) в точках 1 и 2, отмеченных на рисунках 53, 55 и 57. Как видно из данных EDAX полученные образцы состоят из атомов Zn, Cu, O и не содержат примесей, подтверждая, что тонкие пластинки образованы оксидом цинка, окруженного хлопьевидной структурой оксида меди.

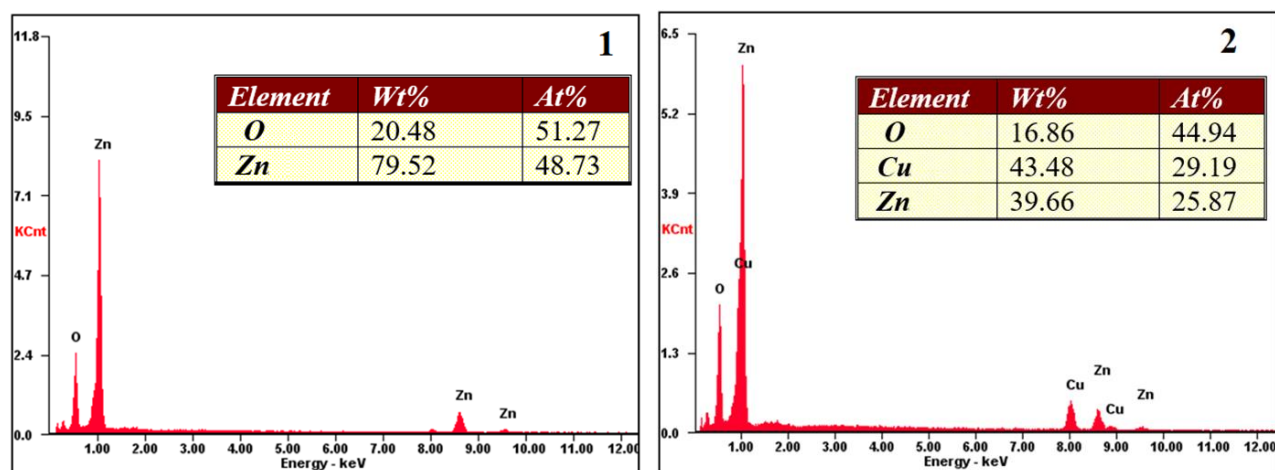


Рисунок 54 – EDAX образца ZCP#5.

Отмечено, что уменьшение содержания сульфата меди в растворе роста при неизменных остальных параметрах ведет к незначительному изменению морфологии. Изменения заключаются в том, что количество хлопьевидных структур CuO закономерно становится меньше.

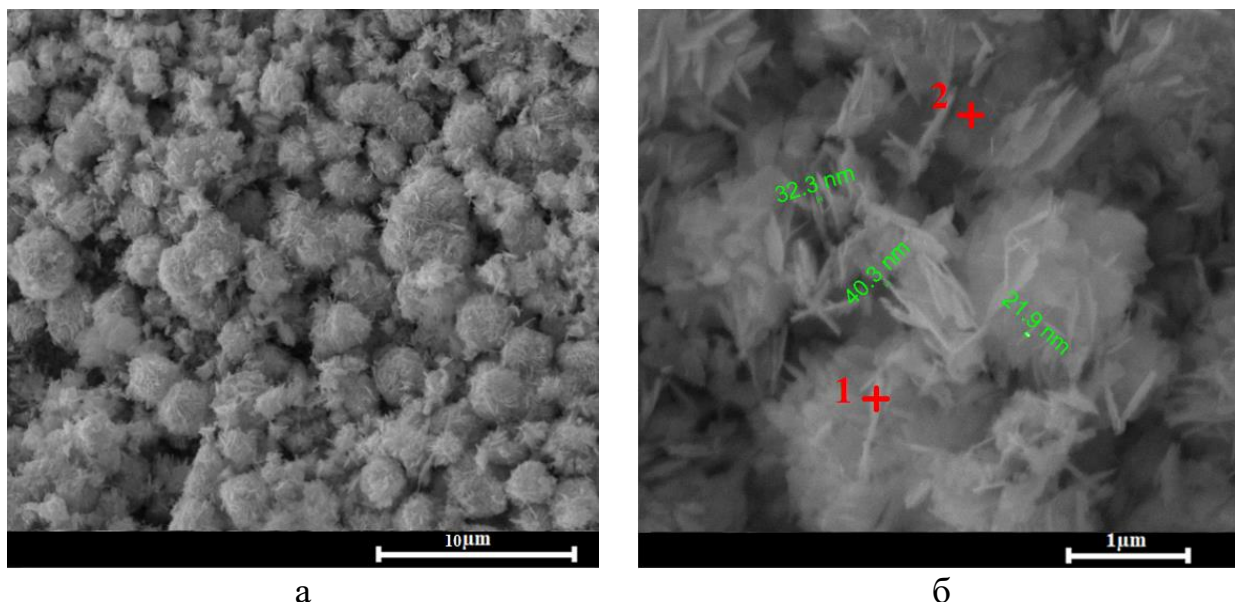


Рисунок 55 – СЭМ образца ZnO/CuO (ZCP#6), продолжительность синтеза 3 часа, температура 70°C, 0.5 ммоль сульфата меди.

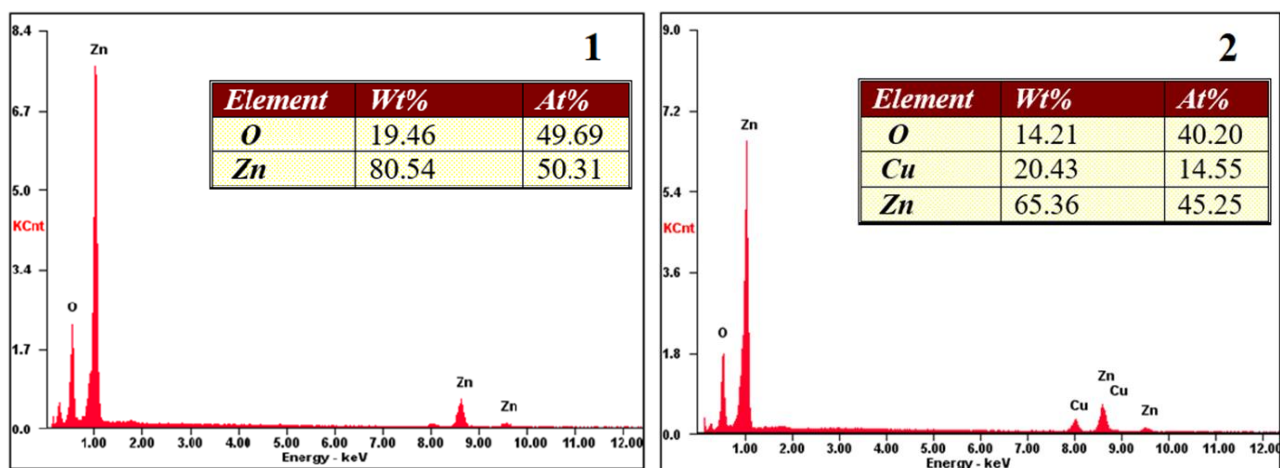


Рисунок 56 – EDAX образца ZCP#6.

Структурные свойства полученных образцов ZnO/CuO исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Измерения XRD были выполнены при одних и тех же условиях для всех образцов. На рисунке 59 представлены XRD для образца ZCP#5 [292]. Видно, что основной фазой является оксид цинка (PDF Card №00-036-1451) с гексагональной кристаллической решеткой. Присутствуют также слабые рефлексы от моноклинной решетки оксида меди (PDF 00-041-0254). Для других образцов XRD результаты были аналогичны, поэтому здесь не приводятся, разница в XRD результатах заключалась только в уменьшении интенсивности рефлексов фазы CuO с падением концентрации сульфата меди в ростовом растворе.

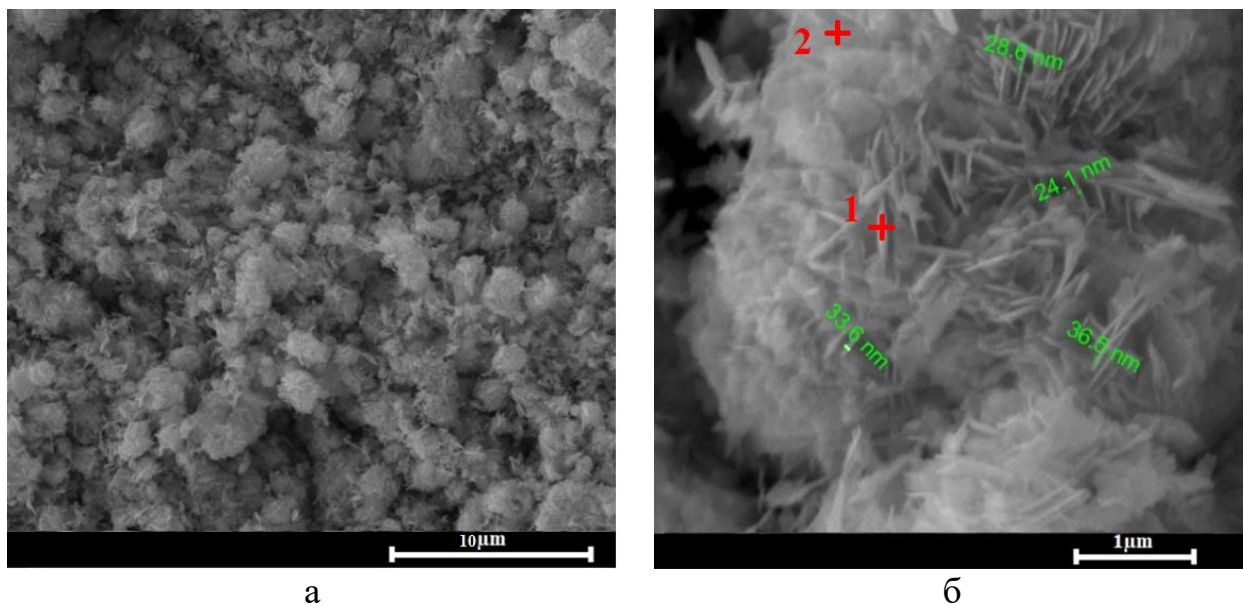


Рисунок 57 – СЭМ образца ZnO/CuO (ZCP#7), продолжительность синтеза 3 часа, температура 70°C, 0.1 ммоль сульфата меди.

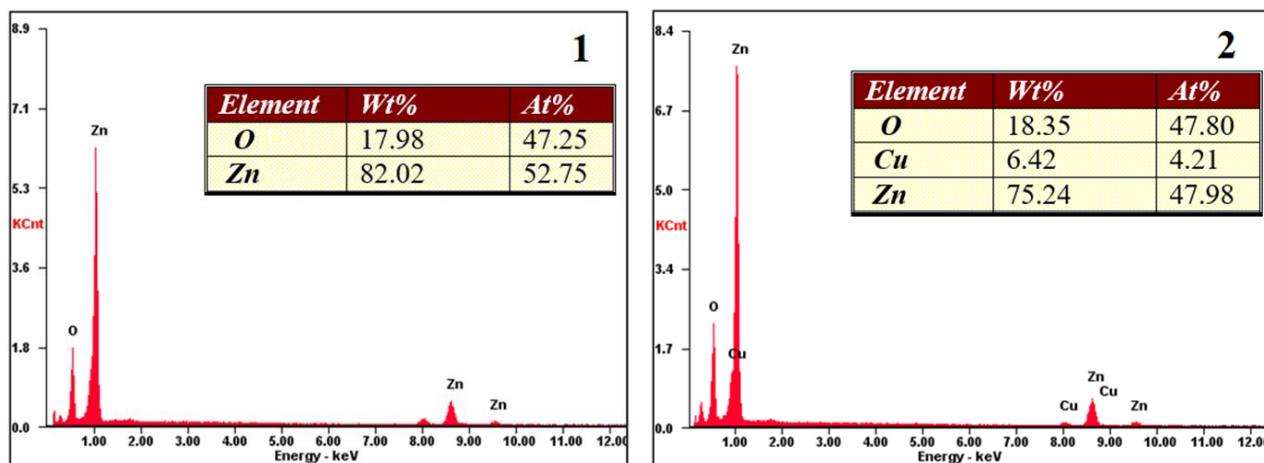


Рисунок 58 – EDAX образца ZCP#7.

Исследование фотолюминесценции синтезированных образцов (рисунок 60) показало, что спектры ФЛ полученных композитов ZnO/CuO состоят из двух полос свечения – межзонная полоса при длине волны ~ 380 нм, которая соответствует излучательной рекомбинации экситонов, и широкой полосы в видимом диапазоне, возникающей благодаря излучательной рекомбинации через глубокие уровни на примесях и дефектах. Наиболее интенсивная ФЛ наблюдалась для образца ZCP#7 с наименьшим содержанием CuO, с ростом сульфата меди в ростовом растворе интенсивность ФЛ несколько падала как в ультрафиолетовой области, так и в видимой области спектра. Форма полосы примесной ФЛ также изменялась, длина волны максимума сдвигалась в коротковолновую область.

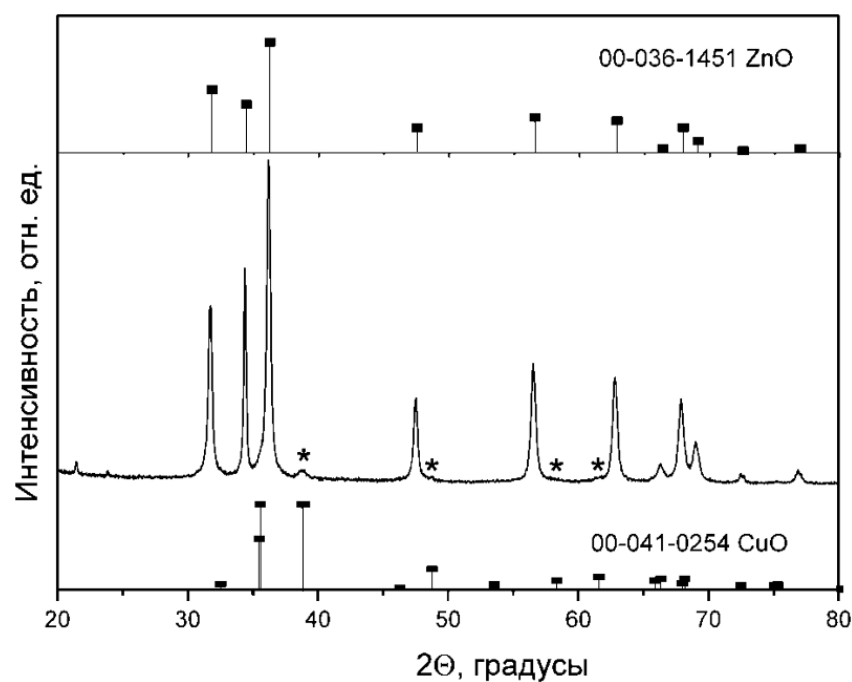


Рисунок 59 – Рентгенограмма образца ZnO/CuO (ZCP#5), продолжительность синтеза 3 часа, температура 70°C, 1.0 ммоль сульфата меди; звездочками отмечены положения рефлексов фазы CuO.

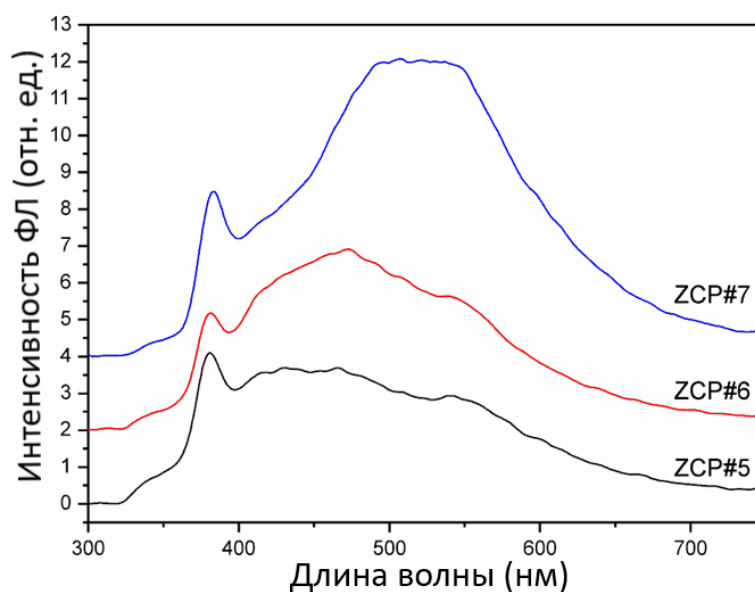


Рисунок 60 – Спектры фотолюминесценции синтезированных образцов ZCP#5, ZCP#6 и ZCP#7.

Проверка фотокаталитической активности композитов ZnO/CuO проводилась путем исследования кинетики деградации тестового органического вещества - красителя RhB под воздействием УФ - освещения. Фотодеградация RhB проводилась в стеклянном мерном стакане объемом 250 мл, снабженном системой водного охлаждения. Для предотвращения осаждения порошка

ZnO/CuO стакан располагался на магнитной мешалке. Раствор красителя содержал 0.16 г RhB на 1 литр дистиллированной воды. Для фотокаталитической деградации в 112.5 мл раствора RhB добавляли 9 мг синтезированного образца NPs с обработкой в ультразвуковой ванне в течение 30 мин и последующим перемешиванием на магнитной мешалке при комнатной температуре. Ультрафиолетовое освещение обеспечивала ртутная лампа мощностью 14 Вт. Ртутная лампа помещалась в кварцевую пробирку, которая в свою очередь погружалась в стакан с приготовленным раствором и порошком ZnO/CuO.

Изучение фотокаталитической активности синтезированных образцов было проведено путем измерения спектров оптического поглощения RhB в диапазоне длин волн 300-800 нм. Забор проб раствора RhB для измерения спектров оптической плотности осуществлялся через каждые 30 минут в течение 2.5 часов. На рисунке 61 показано изменение спектров оптической плотности исследуемых водных растворов, демонстрирующих деградацию RhB-красителя в присутствии образцов ZCP#5, ZCP#6 и ZCP#7.

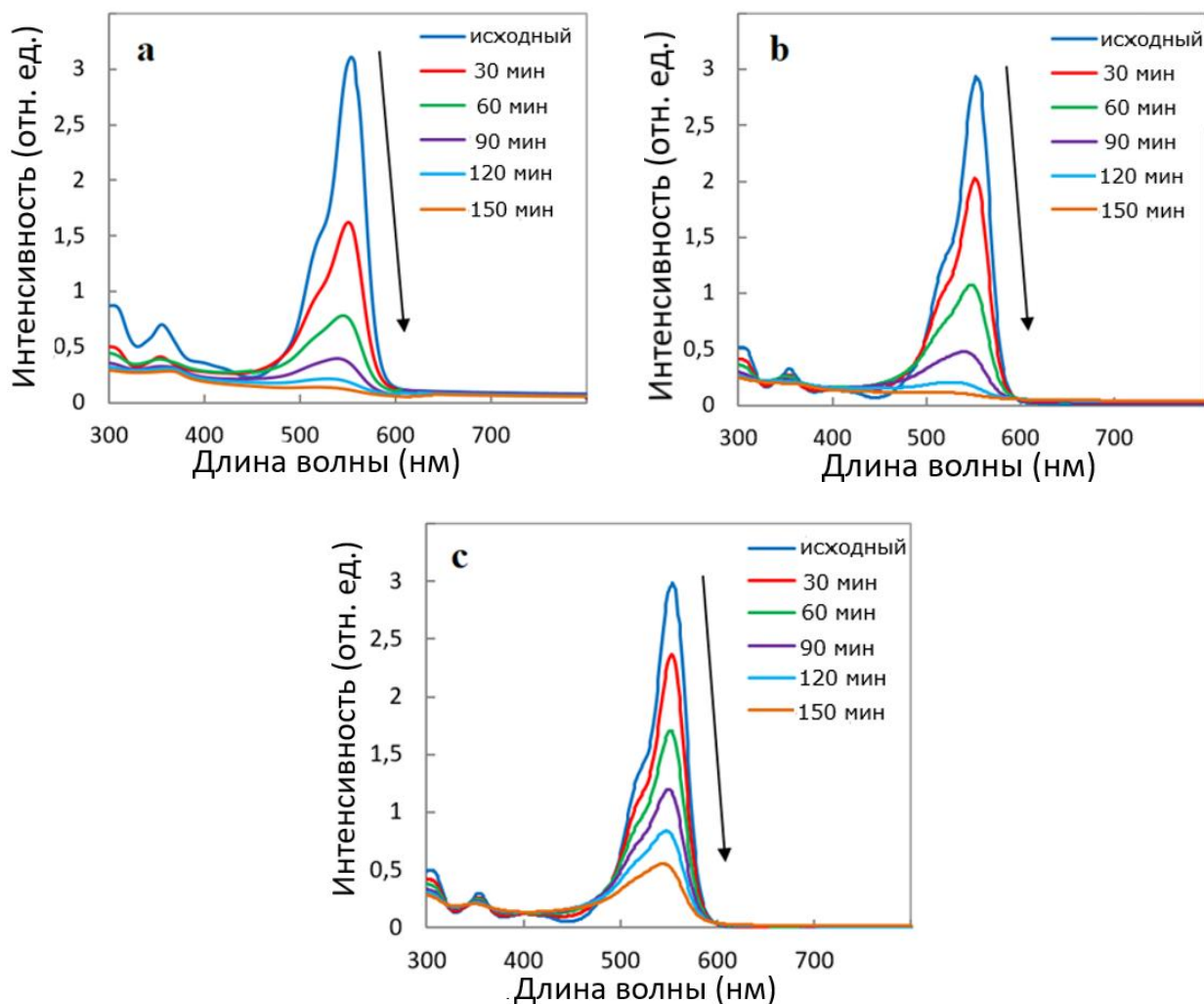


Рисунок 61 – Изменение спектров оптической плотности водного раствора RhB с образцами ZnO/CuO: а – ZCP#5, b – ZCP#6 и с – ZCP#7.

Из рисунка видно, что максимум интенсивности поглощения исходного раствора RhB с порошком ZnO/CuO приходится на 557 нм. С увеличением времени экспонирования интенсивность поглощения RhB постепенно снижается в присутствии композитов ZnO/CuO, что свидетельствует об уменьшении концентрации красителя RhB. Относительная концентрация красителя RhB уменьшается с увеличением времени экспозиции, при этом краситель RhB значительно деградирует на поверхности образцов ZCP#5 и ZCP#6 под действием УФ освещения в первые 30 мин экспозиции. Через 2 часа раствор красителя в присутствии данных образцов становится практически бесцветным.

Наибольшее процентное содержание распавшегося красителя в водном растворе за 150 минут освещения 95% при скорости распада 1.164 час^{-1} отмечено для образца с наибольшим содержанием сульфата меди в растворе роста композита ZCP#5 (рисунок 61, таблица 9).

Таблица 9 – Фотокаталитическая активность композитов ZnO/CuO.

Образец	R* после 150 мин, %	k, мин ⁻¹		k _{av} , мин ⁻¹	k _{av} , час ⁻¹
		min	max		
ZCP#5	95,0	0.018	0.020	0.019	1.164
ZCP#6	94,2	0.010	0.019	0.015	0.897
ZCP#7	72,2	0.007	0.009	0.008	0.455

Из литературы известно [293], что содержание CuO оказывает влияние на фотокаталитическую активность ZnO. Из рисунков 61 и 62 видно, что увеличение CuO в композитах ZnO/CuO повышает их фотокаталитическую активность, поскольку наилучший результат фотокаталитической активности показал образец ZCP#5, синтезированный при 70°C в растворе, содержащем 1 ммоль сульфата меди. Можно сделать вывод, что повышение фотокаталитической активности нанокompозитов тесно связано с содержанием CuO в нанокompозитах ZnO/CuO.

Причиной усиления фотокаталитической активности нанокompозитов ZnO/CuO может быть пониженная скорость рекомбинации неравновесных носителей. Деградиацию органических соединений вызывают фотоиндуцированные под воздействием ультрафиолетового излучения электронно-дырочные пары в ZnO согласно схемы механизма распада красителя-RhB на поверхности образцов ZnO/CuO (рисунок 50), описанной в разделе 3.5.1. О пониженной скорости рекомбинации электронно-дырочных пар в нанокompозитах ZnO/CuO свидетельствует также уменьшение интенсивности ФЛ при росте концентрации оксида меди.

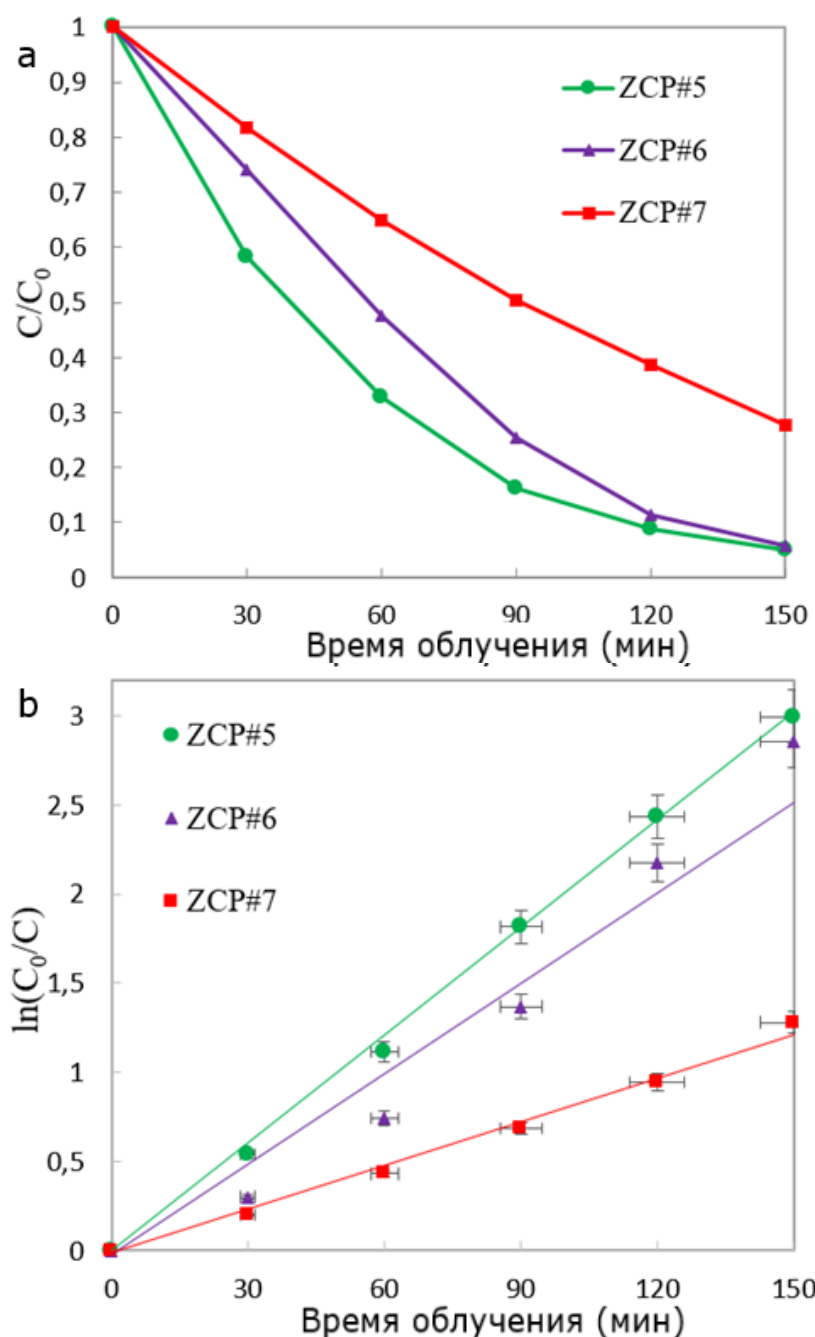


Рисунок 62 – Изменение концентрации красителя RhB в присутствии образцов ZnO/CuO (ZCP#5, ZCP#6 и ZCP#7) при УФ-освещении: (a) C/C_0 и (b) $\ln(C_0/C)$.

Выводы по разделу. Отработан низкочастотный метод химического осаждения нанокompозитов ZnO/CuO. Изучены фотокаталитическая активность, морфология, структурные и фотолуминесцентные свойства синтезированных образцов. Согласно результатам исследования электронной микроскопии, морфология полученных композитов ZnO/CuO представляет собой тонкие пластины ZnO, погруженные в хлопьевидную структуру CuO. Отмечено, что уменьшение содержания сульфата меди в растворе роста при неизменных остальных параметрах ведет к незначительному изменению морфологии: хлопьевидных структур CuO становится меньше. Изучение структурных свойств

показало, что все исследуемые образцы ZnO/CuO содержат две фазы: ZnO и CuO. Изучено влияние концентрации сульфата меди в структурах ZnO/CuO на их фотокаталитические свойства. Замечено увеличение фотокаталитической активности и уменьшение интенсивности ФЛ в образцах ZnO/CuO с увеличением содержания CuO. Наибольшее процентное содержание распавшегося красителя в водном растворе за 150 минут освещения 95% при скорости распада 1.164 час^{-1} отмечено для образца с наибольшим содержанием сульфата меди в растворе роста композита ZCP#5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан простой экологически безопасный низкотемпературный метод химического осаждения фотокаталитически активных наночастиц ZnO из водно-щелочного раствора (NaOH), содержащего ацетат цинка. Все исследованные образцы ZnO демонстрируют гексагональную структуру вюрцита. Показано, что изменение концентрации щелочи в исходном ростовом растворе существенно влияет на морфологию и размер частиц ZnO.

Изучение влияния концентрации щелочи на фотокаталитическую активность синтезированных ZnO в отношении разложения органического красителя родамина-В в водном растворе под действием УФ-излучения показало, что RhB разлагается примерно на 97,36% за 150 мин в присутствии образцов ZnO, синтезированных из раствора с концентрацией щелочи (0,4 - 0,7) М, имеющих максимальное значение отношение длины к толщине 31,25-18,3 соответственно. Наибольшей фотокаталитической активностью обладал образец ZP19 с содержанием щелочи в растворе роста 0.4М при наибольшей скорости деградации 0.0337 мин^{-1} (2.022 час^{-1}) за первые 30 минут экспозиции. Показано, что основными факторами, влияющими на фотокаталитическую активность, являются высокая удельная поверхность образцов и низкая концентрация дефектов.

2. Исследовано влияние плазменной и термической обработки на оптические и фотокаталитические свойства тонких пленок ZnO, полученных методом химического осаждения. Отмечено, что наименьшим поглощением обладали образцы, обработанные в водородной плазме, а наибольшим - исходные образцы. Оптическая ширина запрещенной зоны E_g для исходных образцов составила 3.25 эВ, 3.27 эВ – для образцов, подвергнутых термическому отжигу, 3.29 эВ – для образцов, отожженных на воздухе с последующей обработкой в плазме водорода, 3.3 эВ – для образцов, обработанных только водородной плазмой. Показано, что наибольшей фотокаталитической активностью в отношении разложения красителя родамина-В обладали исходные образцы при наибольшей скорости деградации 0.011 мин^{-1} (0.576 час^{-1}) за первые 30 минут экспозиции. Максимальное процентное содержание распавшегося красителя в водном растворе за 150 минут освещения в присутствии наностержней ZnO составило 75,45% с использованием исходных образцов. Показано, что пассивация заряженных акцепторов кислорода на поверхности границ зерен позволяет активировать фотолюминесценцию ZnO, полученного методом химического осаждения, и получать прозрачные пленки с интенсивной ФЛ.

3. Сопоставлены результаты измерения газочувствительности наноструктурированных образцов ZnO, полученных методом химического осаждения, и данные по анализу свойств структур методами спектроскопии импеданса. Проведенные исследования позволили выявить технологические особенности для получения материалов с хорошим откликом при температуре $190 \text{ }^\circ\text{C}$ с концентрацией 1000 ppm, когда коэффициент газочувствительности

составляет 79.9 %. Показано, что метод спектроскопии импеданса в диапазоне частот 1 Гц – 500 кГц является эффективным способом для контроля технологии получения газочувствительных наноструктурированных слоев оксида цинка для разрабатываемых сенсоров нового поколения.

4. Методом термического разложения получены наночастицы ZnO, обладающие высокой фотокаталитической активностью. Показано, что все образцы поглощают свет в УФ-диапазоне. Показано, что полученные образцы ZnO обладают структурой, близкой к эталонному образцу (карта JCPDS № 70-8072) с параметрами решетки a - 3.2465 Å и c - 5.2030 Å. Среди всех дифракционных пиков особенно выделяется интенсивный рефлекс (101), демонстрирующий кристаллическую природу наночастиц ZnO. Анализ рамановских спектров исследуемых образцов ZnO показал, что увеличение продолжительности отжига и повышение температуры до 700°C способствуют увеличению рамановского сигнала, формированию и улучшению кристаллической структуры ZnO.

Отмечен рост фотокаталитической активности полученных образцов ZnO при увеличении отношения длины частиц оксида цинка к их толщине. Наибольшей фотокаталитической активностью 98.48% обладал образец #4, полученный при 400°C в течение 10 часов, средняя скорость деградации красителя с которой составила 0.027 мин⁻¹ (1.595 час⁻¹) с отношением длины к толщине частиц 9.6. Наименьшая активность 90.84% наблюдалась у образца #5, полученного при 700°C в течение 2 часов со средней скоростью деградации RhB 0.015 мин⁻¹ (0.923 час⁻¹) с отношением длины к толщине частиц 2.4.

5. Образцы оксида цинка, полученные простым методом термического разложения дигидрата ацетата цинка при температуре 400°C в течение 10 часов, продемонстрировали фотокаталитическую активность в отношении фосфорорганического инсектицида БИ-58 Нового. Показано, что концентрация пестицида в водном растворе в присутствии синтезированных образцов ZnO под действием УФ излучения в течение двух часов уменьшается в 4 раза.

6. Отработан низкочувствительный синтез структур ZnO/CuO методом химического осаждения. Отмечено, что уменьшение температуры синтеза структур ZnO/CuO ведет к уменьшению размеров кристаллитов. Структуры ZnO/CuO демонстрируют фотокаталитическую активность, при этом деградация красителя RhB происходила активнее на образцах, синтезированных при более низкой температуре (ZCP#3), которые имели меньшие размеры нанокристаллов. Наибольшее процентное содержание распавшегося красителя в водном растворе за 150 минут освещения для данной серии образцов составило 88%.

7. Отмечено, что уменьшение содержания сульфата меди в растворе роста наноконкомпозитов ZnO/CuO, полученных методом химического осаждения, при неизменных остальных параметрах ведет к незначительному изменению морфологии: хлопьевидных структур CuO становится меньше. Изучение структурных свойств показало, что все исследуемые образцы ZnO/CuO содержат две фазы: ZnO и CuO. Отмечено увеличение фотокаталитической активности в отношении деградации красителя RhB и уменьшение интенсивности ФЛ в

синтезированных образцах ZnO/CuO с увеличением содержания CuO. Наибольшее процентное содержание распавшегося красителя в водном растворе за 150 минут освещения 95% при скорости распада 1.164 час^{-1} отмечено для образца с наибольшим содержанием сульфата меди в растворе роста композита.

Поставленные в диссертационной работе задачи решены **в полном объеме**: исследованы оптические, структурные, фотолюминесцентные и фотокаталитические свойства синтезированных наноструктур. Определены технологические параметры синтеза для направленного изменения свойств полученных полупроводниковых материалов.

Результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, **могут быть применены** для решения экологических проблем загрязнения сточных вод различными органическими загрязнениями под действием УФ-излучения на крупномасштабных производствах, для создания газовых датчиков и сенсорных устройств благодаря простоте, низкой стоимости, высокой производительности, экологичности предложенных методов синтеза, а также возможности вторичной переработки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Chaves A., Azadani J. G., Alsalman H., da Costa D. R., Frisend R., Chaves A. J., Low T. Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials. // *Npj 2D Materials and Applications*. – 2020. – V. 4, №1. – P. 1-21.
- 2 Joyce H. J., Boland J. L., Davies C. L., Baig S. A., Johnston M. B. A review of the electrical properties of semiconductor nanowires: insights gained from terahertz conductivity spectroscopy // *Semiconductor Science and Technology*. – 2016. – V. 31, №10. – P.103003.
- 3 Spencer J. A., Mock A. L., Jacobs A.G., Schubert M., Zhang Y., Tadjer M. J. A review of band structure and material properties of transparent conducting and semiconducting oxides: Ga₂O₃, Al₂O₃, In₂O₃, ZnO, SnO₂, CdO, NiO, CuO, and Sc₂O₃// *Applied Physics Reviews*. –2022. – V. 9. – P. 011315.
- 4 Berri S. Li₂CaGeO₄ – Wide Band Gap Semiconductor: First Principles Investigation of the Structural, Electronic, Optical and Elastic Properties // *Preprints*. – 2020. – P. 1-16.
- 5 Pandey A., Liu X., Deng Z., Shin W. J., Laleyan D. A., Mashooq K., Mi, Z. Enhanced doping efficiency of ultrawide band gap semiconductors by metal-semiconductor junction assisted epitaxy // *Physical Review Materials*. – 2019. – V. 3, №5. – P. 1-8.
- 6 Fujita S. Wide-bandgap semiconductor materials: For their full bloom // *Japanese Journal of Applied Physics*. - 2015. – V. 54, №3. – P. 1-3
- 7 Chambers S. A., Chrysler M., Ngai J. H., Lee T.-L., Gabel J., Matthews B. E., Spurgeon S. R., Bowden M. E., Zhu Z., Sushko P. V. Mapping hidden space-charge distributions across crystalline metal oxide/group IV semiconductor interfaces // *Physical Review Materials*. – 2022. – V. 6, №1. – P. 1-6.
- 8 Welk A., Reinhardt A., Herrfurth O., Splith D., Wenckstern H., and Grundmann M. Analysis of Electrical Transport Properties of Amorphous Oxide Semiconductors by an Extended Percolation-Based Random Band-Edge Model // *Rev. Applied*. - 2022. –V. 17. – P. 024007.
- 9 Terna A. D., Elemike E. E., Mbonu J. I., Osafile O. E., Ezeani R. O. The future of semiconductors nanoparticles: Synthesis, properties and applications // *Materials Science and Engineering: B*. – 2021. – V. 272. – P. 115363.
- 10 Saruhan B, Lontio Fomekong R and Nahirniak S. Review: Influences of Semiconductor Metal Oxide Properties on Gas Sensing Characteristics // *Front. Sens*. – 2021. – V. 2. – P. 657931.
- 11 Ashwini J., Aswathy T.R., Rahul A.B., Thara G.M., Nair A.S. Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles Using Acacia caesia Bark Extract and Its Photocatalytic and Antimicrobial Activities // *Catalysts*. – 2021. –V. 11. – P. 1507.
- 12 Aspoukeh P. K., Barzinjy A. A., Hamad S. M. Synthesis, properties and uses of ZnO nanorods: a mini review // *International Nano Letters*. – 2021. – P. 1-7.
- 13 Ayoub I., Kumar V., Abolhassani R., Sehgal R., Sharma V., Sehgal R., Swart H., Mishra Y. Advances in ZnO: Manipulation of defects for enhancing their

technological potentials // *Nanotechnology Reviews*. – 2022. – V. 11, №1. – P. 575-619.

14 Islam F., Shohag S., Uddin M.J., Islam M.R., Nafady M.H., Akter A., Mitra S., Roy A., Emran T.B., Cavalu S. Exploring the Journey of Zinc Oxide Nanoparticles (ZnO-NPs) toward Biomedical Applications // *Materials*. – 2022. – V. 15. – P. 2160.

15 Dhirendra Sh. K., Sweta Sh., Kapil Sh. K., Vipin K. A review on ZnO: Fundamental properties and applications // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – V.49, №2. – P. 3028-3035.

16 Sumit V. A Short Review on Properties, Applications of Zinc Oxide Based Thin Films, and Devices: ZnO as a promising material for applications in electronics, optoelectronics, biomedical and sensors // *Johnson Matthey Technology Review*. – 2020. – V. 64, №2. – P. 202–218.

17 Jiang Sh., Lin K., Cai M. ZnO Nanomaterials: Current Advancements in Antibacterial Mechanisms and Applications // *Frontiers in Chemistry*. – 2020. – V. 8. – P. 580.

18 Borysiewicz M. A. ZnO as a Functional Material, a Review. // *Crystals*. – 2019. – V.9, №10. – 505 p.

19 Parihar V., Raja M., Paulose R. A Brief Review of Structural, Electrical and Electrochemical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles. // *Reviews on advanced materials science*. – 2018. – V. 53, №2. – P. 119 – 130.

20 Demissie M. G., Sabir F. K., Edossa G. D., Gonfa B. A., Gawdzik B. Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Leaf Extract of *Lippia adoensis* (Koseret) and Evaluation of Its Antibacterial Activity // *Journal of Chemistry*. – 2020. – P. 1 – 9.

21 Sundararakj A., Chandrasekaran G., Induced Phase transition from ZnO to Co₃O₄ through Co substitution // *Nano Structures & Nano-Objects*. – 2017. – V.11. – P. 20 – 24.

22 Zhang C., Tu Q., Francis L.F., Kortshagen U.R. Band Gap Tuning of Films of Undoped ZnO Nanocrystals by Removal of Surface Groups // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 12. – P. 565.

23 Wen B., Sader J. E., Boland J. J. Mechanical Properties of ZnO Nanowires // *Physical Review Letters*. – 2008. – V. 101, №17. – P. 175502.

24 Chen C., Shi Y., Zhang Y., Zhu J., Yan Y. Size Dependence of Young's Modulus in ZnO Nanowires // *Phys. Rev Lett*. – 2006. – V. 96, №7. – P. 75505.

25 Gayen R. N., Paul R. Phosphorous doping in vertically aligned ZnO nanorods grown by wet-chemical method // *Nano-Structures & Nano-Objects*. – 2018. – V. 13. – P.163–169.

26 Parihar V., Raja M., Paulose R. A Brief Review of Structural, Electrical and Electrochemical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles // *Reviews on advanced materials science*. – 2018. – V. 53, №2. – P. 119 –130.

27 Chu D., Li S. Growth and Electrical Properties of Doped ZnO by Electrochemical Deposition // *New Journal of Glass and Ceramics*. – 2012. – V.2, №1. – P. 13 – 16.

- 28 Madhuri K. P., Bramhaiah K., John N. S. Nanoscale photocurrent distribution in ultra-thin films of zinc oxide nanoparticles and their hybrid with reduced graphene oxide // *Materials Research Express*. – 2016. – V.3, №3. – P. 1 - 10.
- 29 Rauwel P., Salumaa M., Aasna A., Galeckas A., Rauwel E. A Review of the Synthesis and Photoluminescence Properties of Hybrid ZnO and Carbon Nanomaterials // *Journal of Nanomaterials*. – 2016. – V. 2016. – P. 1 – 12.
- 30 El Hichou A., Addou M., Ebothé J., Troyon M. Influence of deposition temperature (Ts), air flow rate (f) and precursors on cathodoluminescence properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis // *Journal of Luminescence*. – 2005. – V. 113, № 3. – P. 183 – 190.
- 31 Look D.C. Recent advances in ZnO materials and devices // *Mater. Sci. Eng. B*. – 2001. – V. 80. – P. 383 – 387.
- 32 Lany S., Zunger A. Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V. 98, №4. – P. 1 – 4.
- 33 Nadupalli S., Repp S., Weber S., Erdem E. About defect phenomena in ZnO nanocrystals // *Nanoscale*. – 2021. – V. 13, №20. – P. 9160 – 9171.
- 34 Schneider J. J., Hoffmann R. C., Liedke M. O., Sanctis Sh., Butterling M., Wagner A. Zinc oxide defect microstructure and surface chemistry derived from oxidation of metallic zinc. Thin film transistor and sensoric behaviour of ZnO films // *Chemistry A European Journal, chem*. – 2020. – V. 27, №7. – P. 5422 – 5431.
- 35 K. Sivan A., Galán-González A., Di Mario L., Tappy N., Hernández-Ferrer J., Catone D., Martelli F. Optical properties and carrier dynamics in Co-doped ZnO nanorods // *Nanoscale Advances*. – 2021. – V.3, № 1. – P. 214 – 222.
- 36 Meyer J., Görrn P., Hamwi S., Johannes H.H., Riedl T., Kowalsky W. Indium-free transparent organic light emitting diodes with Al doped ZnO electrodes grown by atomic layer and pulsed laser deposition // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93, №7. – P.1 – 4.
- 37 Mullani S. B., Dhodamani A. G., Shellikeri A., Mullani N. B., Tawade A. K., Tayade Sh. N., Biscay J., Dennany L., Delekar S. D. Structural refinement and electrochemical properties of one dimensional (ZnO NRs) functional hybrids for serotonin sensing studies // *Scientific Reports*. – 2020. – V. 10, №1. – P. 15955.
- 38 Muktaridha O., Adlim M., Suhendrayatna S., Ismail I. Progress of 3d metal-doped zinc oxide nanoparticles and the photocatalytic properties // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2021. – V. 14, №6. – P. 103175.
- 39 Kasumov A.M., Korotkov K.A., Karavaeva V.M. Photocatalysis with the Use of ZnO Nanostructures as a Method for the Purification of Aquatic Environments from Dyes // *J. Water Chem. Technol.* – 2021. – V. 43. – P. 281 – 288.
- 40 Mohamad Sukr S. N. A., Shameli K., Mohamed Isa E. D., Ismail N. A. Green Synthesis of Zinc Oxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Studies: A Mini Review // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2021. – V. 1051, №1. – P. 012083.

- 41 Tran T. H., Nguyen V. T. Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review // International Scholarly Research Notices. – 2014. – V.2014. – P. 1 – 14.
- 42 Jardón-Maximino N., Pérez-Alvarez M., Cadenas-Pliego G., Lugo-Uribe L. E., Cabello-Alvarado C., Mata-Padilla J. M., Barriga-Castro E. D. Synthesis of Copper Nanoparticles Stabilized with Organic Ligands and Their Antimicrobial Properties // Polymers. – 2021. – V. 13, №17. – P. 2846.
- 43 Shinho Ch.. Optical and electrical properties of CuO thin films deposited at several growth temperatures by reactive RF magnetron sputtering // Metals and Materials International. – 2013. – V. 19, №6. – P. 1327 – 1331.
- 44 Xiaoli Tang, Xuelian Li, Zhaodong Sun. Green supported Cu nanoparticles on modified Fe₃O₄ nanoparticles using thymra spicata flower extract: Investigation of its antioxidant and the anti-human lung cancer properties // Arabian Journal of Chemistry. – 2022. – V. 15, №6. – P. 103816.
- 45 Waris A., Din M., Ali A., Ali M., Afridi Sh., Baset A., Ullah Kh. A Comprehensive Review of Green Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles and Their Diverse Biomedical Applications // Inorganic Chemistry Communications. – 2020. – V. 1. – P. 108369.
- 46 Abdullah A. Engineering the Energy Gap of Cupric Oxide Nanomaterial Using Extreme Learning Machine and Stepwise Regression Algorithms // Journal of Nanomaterials. – 2021. – V. 300. – P.1 – 12.
- 47 Vila M., Diaz-Guerra C., Piqueras J. Optical and magnetic properties of CuO nanowires grown by thermal oxidation // Journal of Physics D-Applied Physics. – 2010. – V. 43, №13. – P. 135403 – 135409.
- 48 Aslani A. Controlling the morphology and size of CuO nanostructures with synthesis by solvo/hydrothermal method without any additives // Physica B: Condensed Matter. – 2011. – V. 406, №2. – P. 150 – 154.
- 49 Mageshwari K., Sathyamoorthy R. Flower-shaped CuO nanostructures: synthesis, characterization and antimicrobial activity // Journal of Materials Science & Technology. – 2013. – V. 29, №10. – P. 909 – 914.
- 50 Gizhevski B.A., Sukhorukov Y.P., Moskvintal A.S. Anomalies in the optical properties of nanocrystalline copper oxides CuO and Cu₂O near the fundamental absorption edge // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2006. – V. 102, №2. – P.297 – 302.
- 51 Aslani A., Oroojpour V. CO gas sensing of CuO nanostructures, synthesized by an assisted solvothermal wet chemical route // Physica B: Condensed Matter. – 2011. – V. 406, №2. – P. 144 – 149.
- 52 Toboosung B., Singjai P. Formation of CuO nanorods and their bundles by an electrochemical dissolution and deposition process // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509, №10. – P. 4132 – 4137.
- 53 Jin C., Baek K., Park S., Kim H. W., Lee W. I., Lee C. Influence of SnO₂ coating and thermal annealing on the structure and luminescence properties of CuO nanorods // Solid State Communications. – 2010. – V. 150, № 38. – P. 1812 – 1817.

- 54 Chang S.-S., Lee H.-J., Park H. J. Photoluminescence properties of spark-processed CuO // *Ceramics International*. – 2005. – V. 31, №3. – P. 411 – 415.
- 55 Kimura T., Sekio Y., Nakamura H., Siegrist T., Ramirez A. P. Cupric oxide as an induced-multiferroic with high-TC // *Nature Materials*. – 2008. – V.7, №4. – P. 291 – 294.
- 56 Punnoose A., Magnone H., Seehra M. S., Bonevich J. Bulk to nanoscale magnetism and exchange bias in CuO nanoparticles // *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*. – 2010. – V. 64, №17. – P. 1 – 8.
- 57 Zhao J. G., Liu S. J., Yang S. H., Yang S. G. Hydrothermal synthesis and ferromagnetism of CuO nanosheets // *Applied Surface Science*. – 2011. – V. 257, №22. – P. 9678 – 9681.
- 58 Qamar H., Rehman S., Chauhan D.K., Tiwari A.K., Upmanyu V. Green Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Copper Oxide Nanomaterial Derived from *Momordica charantia* // *Int. J. Nanomedicine*. – 2020. – V.15. – P. 2541 – 2553.
- 59 Bharat T.C., Mondal S., Gupta H. S., Singh P.K., Das A.K. Synthesis of Doped Zinc Oxide Nanoparticles: A Review // *Materials Today: Proceedings*. – 2019. – V. 11, №2. – P.767 – 775.
- 60 Nguyen T.A., Mai T.Y., Nguyen T.X.M., Huynh K.P.H., Le M.V., Nguyen T.A.N. Mechanochemical Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and their Antibacterial Activity against *Escherichia Coli* // *Materials Science Forum*. – 2020. – V.1007. – P. 59 – 64.
- 61 Otis G., Ejgenberg M., Mastai Y. Solvent-Free Mechanochemical Synthesis of ZnO Nanoparticles by High-Energy Ball Milling of ϵ -Zn(OH)₂ // *Crystals. Nanomaterials*. – 2021. – V. 11, № 1. – P. 238.
- 62 Bulcha B., Anatol D., Fikadu T., Leta T. J., Shanmugam R., Dwarampudi L. P., Nagaprasad N., Ramasamy K. Green versus Chemical Precipitation Methods of Preparing Zinc Oxide Nanoparticles and Investigation of Antimicrobial Properties // *Journal of Nanomaterials*. – 2021. – P. 1 – 10.
- 63 Akpomie K.G., Ghosh S., Gryzenhout M. One-pot synthesis of zinc oxide nanoparticles via chemical precipitation for bromophenol blue adsorption and the antifungal activity against filamentous fungi // *Sci Rep*. – 2021. – V.11. – P. 8305.
- 64 Sharma D., Sharma S., Kaith B.S., Rajput J., Kaur M. Synthesis of ZnO nanoparticles using surfactant free in-air and microwave method // *Applied Surface Science*. – V. 257, № 22. – P.9672.
- 65 Wang Y., Yang C., Liu Y., Fan Y., Dang F., Qiu Y., Zhou H., Wang W., Liu Y. Solvothermal Synthesis of ZnO Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Methyl Orange and p-Nitrophenol // *Water*. – 2021. – V. 13. – P. 3224.
- 66 Leekumjorn S., Gullapalli S., Wong M. S. Understanding the solvent polarity effects on surfactant-capped nanoparticles // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2012. – V. 116, №43. – P. 13063 – 13070.
- 67 Özlem A. Y., Caner D. Synthesis of zinc oxide nanoparticles elaborated by microemulsion method // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 506, №2. – P. 1 - 49.

- 68 Maciąg A., Sagan, P., Kuźma M., Popovych V., Pociask-Bialy M., Marchewka M., Ploch D., Sheregii E.M. Zinc oxide films prepared by spray pyrolysis // EPJ Web of Conferences. – 2017. – V.133. – P. 03004.
- 69 Chinnapaiyan M., Selvam Y., Bassyouni F., Ramu M., Sakkaraveeranan C., Samickannian A., Govindan G., Palaniswamy M., Ramamurthy U., Abdel-Rehim M. Nanotechnology, Green Synthesis and Biological Activity Application of Zinc Oxide Nanoparticles Incorporated Argemone Mxicana Leaf Extract // Molecules. – 2022. – V. 27, №5. – P.1545.
- 70 Wang W., Zhou Q., Fei X. Synthesis of CuO nanoand micro-structures and their Raman spectroscopic studies // CrystEngComm. – 2010. – V. 12, №7. – P. 2232–2237.
- 71 Cho S., Optical and electrical properties of CuO thin films deposited at several growth temperatures by reactive RF magnetron sputtering // Metals and Materials International. – 2013. – V. 19, №6. – P. 1327 – 1331.
- 72 Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review // Materials. – 2014. – V.7, №4. – P. 2833 – 2881.
- 73 Primo J. O., Bittencourt C., Acosta S., Sierra-Castillo A., Colomer J., Jaerger S., Teixeira V. C., Anaissi F. J. Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles by Ecofriendly Routes: Adsorbent for Copper Removal From Wastewater // Frontiers in Chemistry. - 2020. – V.8. – P. 571790.
- 74 Li X., He G., Xiao G., Liu H., Wang M. Synthesis and morphology control of ZnO nanostructures in microemulsions // Journal of Colloid and Interface Science. -2009. – V. 333, №2. – P. 465–473.
- 75 Elen K., Kelchtermans A., Van den Rul H., Peeters R., Mullens J., Hardy A., Van Bael M. K. Comparison of Two Novel Solution-Based Routes for the Synthesis of Equiaxed ZnO Nanoparticles // Journal of Nanomaterials. – 2011. – P. 1 – 6.
- 76 Hasnidawani J. N., Azlina H. N., Norita H., Bonnia N. N., Ratim S., Ali E. S. Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method // Procedia Chemistry. - 2016. – V.19. – P.211 – 216.
- 77 Singh G., Singh S. P. Synthesis of zinc oxide by sol-gel method and to study structural properties // 3rd international conference on condensed matter and applied physics. – 2020. – V. 2220. – P. 020184.
- 78 Savi B.M., Rodrigues L., Uggioni E., Bernardin A.M. Synthesis of ZnO nanoparticles by Sol-Gel processing Grupo de Materiais // Associacao Brasileira de Ceramica. – 2011. – P. 683 - 693.
- 79 Das B., Patra S. Antimicrobials: Meeting the Challenges of Antibiotic Resistance Through Nanotechnology // Nanostructures for Antimicrobial Therapy. - 2017. – V.1. – P. 1 – 22.
- 80 Lu J., Ng K. M., Yang S. Efficient, One-Step Mechanochemical Process for the Synthesis of ZnO Nanoparticles // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2008. – V. 47, №4. – P. 1095 – 1101.
- 81 Tayebee R., Javadi F., Argi G. Easy single-step preparation of ZnO nanoparticles by sedimentation method and studying their catalytic performance in the

synthesis of 2-aminothiophenes via Gewald reaction // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2013. – V. 368 – 369. – P. 16–23.

82 Mousavi S.M., Behbudi G., Gholami A. Shape-controlled synthesis of zinc nanostructures mediating macromolecules for biomedical applications // *Biomater Res*. – 2022. – V. 26, №4. – P. 1 - 20.

83 Wang L., Tian X., Yang S., Xu Z., Wang W., Bai X. Dynamic nanomechanics of zinc oxide nanowires // *Applied Physics Letters*. – 2012. -V. 100, №16. – P. 163110.

84 Yoshitake M., Naoto K., Kunihiro K. Liquid Phase Morphology Control of ZnO Nanowires, Ellipse Particles, Hexagonal Rods, and Particle in Aqueous Solutions // *International Scholarly Research Notices*. – 2012. – V. 2012. – V. 1 – 6.

85 Parihar V., Raja M., Paulose R. A Brief Review of Structural, Electrical and Electrochemical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles // *Reviews on advanced materials science*. – 2018. – V. 53, №2. – P. 119 – 130.

86 Sadraei R. A Simple Method for Preparation of Nano-sized ZnO // *Journal of Chemistry- Materials Science*. – 2016. –V.5. – P. 45 – 50.

87 Wirunmongkol T., O-Charoen N., Pavasupree, S. Simple Hydrothermal Preparation of Zinc Oxide Powders Using Thai Autoclave Unit // *Energy Procedia*. - 2013. – V. 34. – P. 801 – 807.

88 Mohan S. K., Mini V., Arun A., Reka U. Hydrothermal synthesis and characterization of Zinc Oxide nanoparticles of various shapes under different reaction conditions // *Nano Ex*. – 2020. – V.1. – P. 1 – 15.

89 Sonima M., Mini V., Arun A., Reka U. Hydrothermal synthesis and characterization of Zinc Oxide nanoparticles of various shapes under different reaction conditions // *Nano Express*. – 2020. – V.1, №3. – P. 1 - 15.

90 Zhang Q., Zhang K., Xu D. CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications // *Progress in Materials Science*. – 2014. – V. 60, №1. – P. 208 – 237.

91 Yang X.-D., Jiang L.-L., Mao C.-J., Niu H.-L., Song J.-M., Zhang S.- Y. Sonochemical synthesis and nonlinear optical property of CuO hierarchical superstructures // *Materials Letters*. – 2014. – V. 115. – P. 121 – 124.

92 Aparna Y., Rao K. V. E., Subbarao P. S. Synthesis and characterization of CuO nano particles by novel sol-gel method // *2nd International Conference on Environment Science and Biotechnology*. – 2012. – V. 48. – P. 1 – 5.

93 Dar M. A., Ahsanulhaq Q., Kim Y. S., Sohn J. M., Kim W. B, Shin H. S. Versatile synthesis of rectangular shaped nanoball-like CuO nanostructures by hydrothermal method; structural properties and growth mechanism // *Applied Surface Science*. – 2009. – V. 255, №12. – P. 6279 – 6284.

94 Toboosung B., Singjai P. Formation of CuO nanorods and their bundles by an electrochemical dissolution and deposition process // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509, №10. – P. 4132 – 4137.

95 Vijayashree K., Rai K., Demappa T. Synthesis of Nanosized Copper Oxide by Assimilating Microwave Radiation and its Characterizations // *Indian Journal of Advances in Chemical Science S1*. – 2016. – P. 6 - 9.

- 96 Chand K., Abro M. I., Aftab U., Shah A. H., Lakhan M. N., Cao D., Mehdi G., Ali M., Abdalla M. Green synthesis characterization and antimicrobial activity against *Staphylococcus aureus* of silver nanoparticles using extracts of neem, onion and tomato // *RSC Advances*. – 2019. – V.9, №30. – P. 17002 – 17015.
- 97 Ismail N. A., Shameli K., Che Jusoh N. W., Rasit Ali R., Mohamad Sukri S. N. A., Mohamed Isa E. D. Preparation of Copper Nanoparticles by Green Biosynthesis Method: A Short Review // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* – 2021. – V. 1051. – P. 012084.
- 98 Guo L., Tong F., Liu H., Yang H., Li J. Shape-controlled synthesis of self-assembly cubic CuO nanostructures by microwave // *Materials Letters*. – 2012. – V. 71. – P. 32 – 35.
- 99 Katwal R., Kaur H., Sharma G., Naushad M., Pathania D. Electrochemical synthesized copper oxide nanoparticles for enhanced photocatalytic and antimicrobial activity // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2015. – V. 31. – P.173 – 184.
- 100 Zhang Q., Zhang K., Xu D., Yang G., Huang H., Nie F., Liu C., Yang S. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications // *Prog. Mater. Sci.* – 2014. – V. 60. – P. 208 – 337.
- 101 Jadhav S., Gaikwad S., Nimse M., Rajbhoj A. Copper oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and their antibacterial activity // *J. Clust. Sci.* – 2011. – V. 22. – P. 121 – 129.
- 102 Yang C., Xiao F., Wang J., Su X. Synthesis and microwave modification of CuO nanoparticles: Crystallinity and morphological variations, catalysis, and gas sensing // *J. Colloid Interface Sci.* – 2014. – V. 435. – P. 34 – 42.
- 103 Ranjbar-Karimi R., Bazmandegan-Shamili A., Aslani A., Kaviani K. Sonochemical synthesis, characterization and thermal and optical analysis of CuO nanoparticles // *Phys. B Condens. Matter*. – 2010. – V. 405. – P. 3096 – 3100.
- 104 Suleiman M., Mousa M., Hussein A., Hammouti B., Hadda T.B., Warad I. Copper (II)-oxide nanostructures: Synthesis, characterizations and their applications—review // *J. Mater. Environ. Sci.* – 2013. – V.4. – P.792 – 797.
- 105 Karunakaran C., Manikandan G., Gomathisankar P. Microwave, sonochemical and combustion synthesized CuO nanostructures and their electrical and bactericidal properties // *J. Alloys Compd.* – 2013. – V. 580. – P.570 – 577.
- 106 Wongpisutpaisan N., Charoonsuk P., Vittayakorn N., Pecharapa W. Sonochemical Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles // *Energy Proc.* – 2011. – V.9. – P. 404–409.
- 107 Abramov O., Gedanken A., Koltypin Y., Perkas N., Perelshtein I., Joyce E. Mason T. Pilot scale sonochemical coating of nanoparticles onto textiles to produce biocidal fabrics // *Surf. Coat Technol.* – 2009. – V. 204. – P. 718–722.
- 108 Perelshtein I., Lipovsky A., Perkas N., Gedanken A., Moschini E., Mantecca P. The influence of the crystalline nature of nano-metal oxides on their antibacterial and toxicity properties // *Nano Res.* – 2015. – V.8. – P. 695–707.
- 109 Dörner L., Cancellieri C., Rheingans B., Walter M., Kägi R., Schmutz P., Jeurgens L. P. H. Cost-effective sol-gel synthesis of porous CuO nanoparticle

aggregates with tunable specific surface area // *Scientific Reports*. – 2019. – V. 9, №1. – P. 1 – 9.

110 Chand P., Gaur A., Kumar A., Tripathi S. K., Dharamvir K., Kumar R., Saini G. S. S. Study of CuO Nanoparticles Synthesized by Sol-gel Method // *Sci Rep*. – 2019. – V.9. – P.211 – 212.

111 Nurfazliana M. F., Kamaraddin S. A., Nafarizal N., Saim H., Sahdan M. Z. Synthesis and characterization of cupric oxide thin films by sol-gel method // *IEEE International Conference on Semiconductor Electronics*. – 2014. – P.100 – 104.

112 Quirino M. R., Lucena G. L., Medeiros J. A., Santos I. M. G. dos, Oliveira M. J. C. de. CuO Rapid Synthesis with Different Morphologies by the Microwave Hydrothermal Method // *Materials Research*. – 2018. – V. 21, №6. – P.1 – 9.

113 Arun K. J., Batra A. K., Krishna A., Bhat K., Aggarwal M. D., Joseph Francis P. J. Surfactant Free Hydrothermal Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles // *American Journal of Materials Science*. – 2015. – V.5, №3A. – P. 36 – 38.

114 Rahmatolahzadeh R., Aliabadi M., Motevalli K. Cu and CuO nanostructures: facile hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic activity using new starting reagents // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2016. – V.28, № 1. – P.148 – 156.

115 Wang D., Zhu X., Fang Y., Sun J., Zhang C., Zhang X. Simultaneously composition and interface control for zno-based dye-sensitized solar cells with highly enhanced efficiency. *Nano-structures & nano-objects*. -2017. –V. 10. –P. 1–8.

116 Tomchenko A., Harmer P., Marquis B. T., Allen J. W. Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases // *Sensors and actuators b: chemical*. -2003. –V. 93, №1. –P. 126–134.

117 Rathidevi K., Velmani N., Tamilselvi D. Structural, morphological and optical performance of synthesized CO, Mn/ZnO nanocomposites // *Journal of ovonic research*. -2020. –V. 16, №5. –P. 337-343.

118 Singh S., Joshi M., Panthari P., Malhotra B., Kharkwal A. C., Kharkwal H. Citrulline rich structurally stable zinc oxide nanostructures for superior photo catalytic and optoelectronic applications: A green synthesis approach // *Nano-Structures & Nano-Objects*. -2017. –V. 11. –P. 1-6.

119 Serpone N., Dondi D., Albini A. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products // *Inorganica Chimica Acta*. -2007. – V. 360, №3. –P. 794–802.

120 Özgür Ü., Hofstetter D., Morkoç H. ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects // *Proceedings of the IEEE*. -2010. –V. 98, №7. –P. 1255–1268.

121 Sabir S., Arshad M., Chaudhari S. K. Zinc Oxide Nanoparticles for Revolutionizing Agriculture: Synthesis and Applications // *The Scientific World Journal*. -2014. – V. 2014. –P. 1–8.

122 Kumar V., Masudy-Panah S., Tan C. C., Wong T. K. S., Chi D. Z., Dalapati G. K. Copper oxide based low cost thin film solar cells // *IEEE 5th International Nanoelectronics Conference (INEC)*. – 2013. -P. 443-445.

123 Kumar R., Umar A., Kumar G. Zinc oxide nanostructure-based dye-sensitized solar cells // *J. Mater Sci.* -2017. –V. 52. –P. 4743–4795.

124 Nayak P.K., Mahesh S., Snaith H.J. Photovoltaic solar cell technologies: analysing the state of the art // *Nat. Rev. Mater.* -2019. –V.4. –P. 269–285.

125 Wibowo A., Marsudi M., Amal M., Ananda M., Stephanie R., Ardy H., Diguna L. ZnO nanostructured materials for emerging solar cell applications. *RSC Advances.* – 2020. –V. 10, №70. –P. 42838–42859.

126 Wang L.; Liu F., Cai X., Ma T., Jiang Ch. Indium Zinc Oxide Electron Transport Layer for High-Performance Planar Perovskite Solar Cells // *The Journal of Physical Chemistry C.* -2018. –V. 122, №50. –P. 28491–28496.

127 Wu G., Song Y., Wan J., Zhang Ch., Yin F. Synthesis of ultrafine ZnO nanoparticles supported on nitrogen-doped ordered hierarchically porous carbon for supercapacitor // *Journal of Alloys and Compounds.* -2019. – V. 806. –P. 464-470.

128 Samuel E., Londhe P. U., Joshi B., Kim M., Kim K., Swihart M., Chaure N. B., Yoon S. S. Electrospayed graphene decorated with ZnO nanoparticles for supercapacitors // *Journal of Alloys and Compounds.* –V. 741. –P.781-791.

129 Jayaraman T., Salla S., Palaniyandy N., Arumugam M., Arunachalam P., Kim H.-S. A Review on ZnO Nanostructured Materials: Energy, Environmental and Biological Applications // *Nanotechnology.* -2019. – V. 30, №39. –P. 392001.

130 Li S., Wen J., Mo X., Long H., Wang H., Wang J., Fang G. Three-dimensional MnO₂ nanowire/ZnO nanorod arrays hybrid nanostructure for high-performance and flexible supercapacitor electrode // *Journal of Power Sources.* -2014. –V. 256. –P. 206–211.

131 Kim Ch., Kim J. W., Kim H., Kim D. H., Choi Ch., Jung Y. S., Park J. Graphene Oxide Assisted Synthesis of Self-assembled Zinc Oxide for Lithium-Ion-Battery anode. *Chemistry of Materials.* -2016. –V. 28, №23. –P. 8498–8503.

132 Feng Y., Zhang Y., Song X., Wei Y., Battaglia V. S. Facile hydrothermal fabrication of ZnO–graphene hybrid anode materials with excellent lithium storage properties. *Sustainable Energy Fuels.* -2017. –V.1. №4. –P. 767–779.

133 Yin F., Zhang Zh., Zhang Y., Zhang Ch., Xu L. ZnO nanoparticles encapsulated in three dimensional ordered macro-/mesoporous carbon as high-performance anode for lithium-ion battery // *Electrochimica Acta.* -2018. –V.270. –P. 274-283.

134 Ali A., Ammar M., Ali M. Yahya Z., Javaid M.Y., Hassan S., Ahmed T. Mo-doped ZnO nanoflakes on Ni-foam for asymmetric supercapacitor applications // *RSC Advances.* -2019. –V.9, №47. –P. 27432–27438.

135 Lee K., Park Ch.W., Lee S. J., Kim J.-D. Hierarchical zinc oxide/graphene oxide composites for energy storage devices. *Journal of Alloys and Compounds.* -2018. – V. 739. – P. 522-528.

136 Pant B., Park M., Ojha G. P., Park J., Kuk Y.-S., Lee E.-J., Park S.-J. Carbon nanofibers wrapped with zinc oxide nano-flakes as promising electrode material for supercapacitors // *Journal of Colloid and Interface Science.* -2018. –V.522. – P. 40–47.

137 Hoang Bui V. K., Kumar M. K., Alinaghbeigi M., Moolayadukkam S., Eskandarinejad S., Mahmoudi S., Mirzamohammadi S., Rezaei-khamseh M. A review

on zinc oxide composites for energy storage applications: solar cells, batteries, and supercapacitors // *Journal of Composites and Compounds*. -2021. –V.3, №8. –P. 182–193.

138 Vyas S. A Short Review on Properties and Applications of Zinc Oxide Based Thin Films and Devices: ZnO as a promising material for applications in electronics, optoelectronics, biomedical and sensors // *Johnson Matthey Technology Review*. -2020. –V.64, №2. –P. 202–218.

139 Krajewski T., Guziewicz E., Godlewski M., Wachnicki L., Kowalik I. A., Wojcik-Glodowska A., Guziewicz M. The influence of growth temperature and precursors' doses on electrical parameters of ZnO thin films grown by atomic layer deposition technique // *Microelectronics Journal*. -2009. –V. 40, №2. –P. 293–295.

140 Da Silva-Neto M. L., de Oliveira M. C. A., Dominguez C. T., Lins R. E. M., Rakov N., de Araújo C. B, Gomes A. S. L. UV random laser emission from flexible ZnO-Ag-enriched electrospun cellulose acetate fiber matrix // *Scientific Reports*. -2019. –V.9, №1. –P.1-9.

141 Gadallah A.-S., Nomenyo K., Couteau C., Rogers D. J., Léron del G. Stimulated emission from ZnO thin films with high optical gain and low loss // *Applied Physics Letters*. -2013. –V. 102, №17. –P. 171105.

142 Middy S., Layek A., Dey A., Datta J., Das M., Banerjee Ch., Ray P. Role of zinc oxide nanomorphology on Schottky diode properties // *Chemical Physics Letters*. -2014. –V. 610. –P. 39–44.

143 Patil S., Chougale M., Rane T., Khot S., Patil A., Bagal O., Jadhav S., Sheikh A., Kim S., Dongale T. Solution-Processable ZnO Thin Film Memristive Device for Resistive Random Access Memory Application // *Electronics*. -2018. – V.7, №12. – P.1-12.

144 Fauzi F. B., Ani M. H., Herman S. H., Mohamed M. A. Dilute electrodeposition of TiO and ZnO thin film memristors on Cu substrate // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. -2018. –V. 340. – P.1-7.

145 Qi K., Xing X., Zada A., Li M., Wang Q., Liu S. Transition metal doped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic and antibacterial performances: experimental and DFT studies // *Ceramics Intern*. -2020. –V. 46. –P. 1494–1502.

146 Liu, Y., Wang, R., Li, N., Liu, M., and Zhang, Q. (2019). Preparation of zinc oxide mesocrystal filler and its properties as dental composite resin // *J. Inorganic Mat*. -V. 10. - P.1077–1084.

147 Luo Z., Wu Q., Xue J., Ding Y. Selectively enhanced antibacterial effects and ultraviolet activation of antibiotics with ZnO nanorods against Escherichia Coli // *J. Biomed. Nanotechnol*. -2013. –V.9. –P. 69–76.

148 Kumar R., Umar A., Kumar G., Nalwa H. S. Antimicrobial properties of ZnO nanomaterials: a review // *Ceramics Intern*. -2017. –V. 43. –P. 3940–3961.

149 Miao L. G., Shi B. M., Stanislaw N., Mu C. M., Qi K. Z. Facile synthesis of hierarchical ZnO microstructures with enhanced photocatalytic activity // *Mat. Sci. Poland*. -2017. –V. 35. –P. 45–49.

150 Leung Y. H., Xu X., Ma A. P. Y., Liu F., Ng A. M. C., Shen Z. Toxicity of ZnO and TiO₂ to Escherichia coli cells // *Sci. Rep*. -2016. –V.6, №1. –P. 1-13.

- 151 Jeong E., Kim C., Byun J., Lee J., Kim H. E., Kim E. J. Quantitative evaluation of the antibacterial factors of ZnO nanorod arrays under dark conditions: physical and chemical effects on Escherichia coli inactivation // *Sci. Total Environ.* -2020. –V. 712. –P. 1-9.
- 152 Hirota K., Sugimoto M., Kato M., Tsukagoshi K., Tanigawa T., Sugimoto H. Preparation of zinc oxide ceramics with a sustainable antibacterial activity under dark conditions // *Ceramics Intern.* -2010. –V. 36. –P. 497–506.
- 153 Chen H., Yada R. Nanotechnologies in agriculture: new tools for sustainable development // *Trends in Food Science & Technology.* -2011. - V. 22, №11. -P. 585–594.
- 154 Sabir S., Arshad M., Chaudhari S. K. Zinc Oxide Nanoparticles for Revolutionizing Agriculture: Synthesis and Applications // *The Scientific World Journal.* –2014. –P. 1–8.
- 155 Prasad T. N. V. K. V., Sudhakar P., Sreenivasulu Y., Latha P., Munaswamy V., Reddy K. R., Pradeep T. Effect of nanoscale zinc oxide particles on the germination, growth and yield of peanut // *Journal of Plant Nutrition.* -2012. – V. 35, №6. -P. 905–927.
- 156 Batsmanova T. N., Konotop Y., Kalenska S., Novytska N. Use of a colloidal solution of metal and metal oxide-containing nanoparticles as fertilizer for increasing soybean productivity // *Journal of Central European Agriculture.* -2020. – V. 21, №2. –P. 311–319.
- 157 Wang A., Quan W., Zhang H., Li H., Yang S. Heterogeneous ZnO-containing catalysts for efficient biodiesel production. *RSC Advances.* -2021. –V. 11, №33. –P. 20465–20478.
- 158 Mohd Adnan M. A., Julkapli N. M., Abd Hamid S. B. Review on ZnO hybrid photocatalyst: impact on photocatalytic activities of water pollutant degradation // *Reviews in Inorganic Chemistry.* -2018. – V. 36, №2. –P.1-20.
- 159 Di Mauro A., Fragalà M. E., Privitera V., Impellizzeri G. ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures. *Materials Science in Semiconductor Processing.* -2017. –V. 69. –P. 44–51.
- 160 Pham T. A. T., Tran V. A., Le V. D., Nguyen M. V., Truong D. D., Do X. T., Vu A.-T. Facile Preparation of ZnO Nanoparticles and Ag/ZnO Nanocomposite and Their Photocatalytic Activities under Visible Light. // *International Journal of Photoenergy.* -2020. -P. 1–14.
- 161 Lin Y., Hong R., Chen H., Zhang D., Xu J. Green Synthesis of ZnO-GO Composites for the Photocatalytic Degradation of Methylene Blue // *Journal of Nanomaterials.* –2020. –P.1–11.
- 162 Chimupala Y., Phromma C., Yimklan S., Semakul N., Ruankham P. Dye wastewater treatment enabled by piezo-enhanced photocatalysis of single-component ZnO nanoparticles // *RSC Advances.* –V.10, №48. –P. 28567–28575.
- 163 Ahmad R., Tripathy N., Ahn MS. Solution Process Synthesis of High Aspect Ratio ZnO Nanorods on Electrode Surface for Sensitive Electrochemical Detection of Uric Acid // *Sci Rep.* -2017. –V.7. –P. 46475.

- 164 Zhao Y., Li W., Pan L. ZnO-nanorods/graphene heterostructure: a direct electron transfer glucose biosensor // *Sci Rep.* -2016. –V.6. –P. 1-7.
- 165 Li X., Zhao C., Liu X. A paper-based microfluidic biosensor integrating zinc oxide nanowires for electrochemical glucose detection *Microsyst // Nanoeng.* -2015. – V.1. –P.15014.
- 166 Ahmad R., Tripathy N., Ahn MS. Highly Efficient Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on CuO Modified Vertically-Grown ZnO Nanorods on Electrode // *Sci Rep.* -2017. –V.7. –P. 5715.
- 167 Shanmugam N., Muthukumar S., Prasad S. Ultrasensitive and low-volume point-of-care diagnostics on flexible strips – a study with cardiac troponin biomarkers // *Sci Rep.*-2016. –V.6. – P. 33423.
- 168 Ali S. M. U., Ibupoto Z. H., Kashif M., Hashim U., Willander M. A Potentiometric Indirect Uric Acid Sensor Based on ZnO Nanoflakes and Immobilized Uricase // *Sensors.* -2012. –V.12, №3. – P. 2787–2797.
- 169 Faria A. M., Mazon T. Early diagnosis of Zika infection using a ZnO nanostructures-based rapid electrochemical biosensor // *Talanta.* – 2019. – V.203. – P. 153-160.
- 170 Congur G., Ates E. S., A. Afal, H. E. Unalan, and A. Erdem. Zinc Oxide Nanowire Decorated Single Use Electrodes for Electrochemical DNA Detection // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2015. – V. 98. – P. 663.
- 171 Sakai D., Nagashima K., Yoshida H. Substantial Narrowing on the Width of “Concentration Window” of Hydrothermal ZnO Nanowires via Ammonia Addition // *Sci Rep.* – 2019. – V. 9. – P. 14160.
- 172 Tharsika T., Haseeb A. S. M. A., Akbar S. A., Thanahaichelvan M. Tailoring ZnO nanostructures by spray pyrolysis and thermal annealing // *Ceramics International.* – 2015. –V.41, №3. –P. 5205–5211.
- 173 Ye Z., Wang T., Wu S., Ji X., Zhang Q. Na-doped ZnO nanorods fabricated by chemical vapor deposition and their optoelectrical properties // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 690. – P. 189 - 194.
- 174 Rana S. B., Singh R. P. P., Arya S. Structural, optical, magnetic and antibacterial study of pure and cobalt doped ZnO nanoparticles // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* – 2017. –V.28, №3. – P. 2660–2672.
- 175 Zhang J., Han D., Yang R., Ji Y., Liu J., Yu X. Electrochemical detection of DNA hybridization based on three-dimensional ZnO nanowires/graphite hybrid microfiber structure // *Bioelectrochemistry.* -2019. –V.126. – P.32.
- 176 Ya Y., Jiang C., Li T., Liao J., Fan Y., Wei Y., Yan F., Xie L. A Zinc Oxide Nanoflower-Based Electrochemical Sensor for Trace Detection of Sunset Yellow // *Sensors.* -2017. –V.17, №3. – P. 545.
- 177 Wang X., Ahmad M., Sun H. Three-Dimensional ZnO Hierarchical Nanostructures: Solution Phase Synthesis and Applications // *Materials.* -2017. –V. 10, №11. – P. 1304.
- 178 Reverté L., Prieto-Simón B., Campàs M. New advances in electrochemical biosensors for the detection of toxins: Nanomaterials, magnetic beads and microfluidics systems. A review // *Analytica Chimica Acta.* -2015. –V.908. –P. 8-21.

- 179 Abdulbari H. A., Basheer E. A. M. Electrochemical Biosensors: Electrode Development, Materials, Design, and Fabrication // *ChemBioEng Reviews*. -2017. –V. 4, №2. –P. 92–105.
- 180 Xu Q., Yuan H., Dong X., Zhang Y., Asif M., Dong Z., He W., Ren J., Sun Y., Xiao F. Dual nanoenzyme modified microelectrode based on carbon fiber coated with AuPd alloy nanoparticles decorated graphene quantum dots assembly for electrochemical detection in clinic cancer samples // *Biosensors and Bioelectronics*. -2018. –V. 107. –P. 157-162.
- 181 Ahmad R., Tripathy N., Kim S.H., Umar A., Al-Hajry A., Hahn Y.-B., High Performance Cholesterol Sensor Based on ZnO Nanotubes Grown on Si/Ag Electrodes // *Electrochem. Commun.* -2014. –V. 38. –P. 4–7.
- 182 Thangavelu K., Anantha I. G., Kwang-Pill L., Soo-Young P. Glucose sensing, photocatalytic and antibacterial properties of graphene–ZnO nanoparticle hybrids. -2012. –V. 50, №8. –P. 2994–3000.
- 183 Napi M. L. M., Sultan S. M., Ismail R., How K. W., and Ahmad M. K. Electrochemical-Based Biosensors on Different Zinc Oxide Nanostructures: A Review // *Materials*. -2019. –V. 12. –P. 2985.
- 184 Sultan S. M., de Planque M. R. R., Ashburn P., and Chong H. M. H. Effect of Phosphate Buffered Saline Solutions on Top-Down Fabricated ZnO Nanowire Field Effect Transistor // *Journal of Nanomaterials*. – 2017. –V.2017. –P. 1–7.
- 185 Luqman M., Napi M. L. M., Ahmad M. K. Review—Three Dimensional Zinc Oxide Nanostructures as an Active Site Platform for Biosensor: Recent Trend in Healthcare Diagnosis // *J. Electrochem. Soc.* -2020. –V.167. – P. 137501.
- 186 Harishchandra B. D., Pappuswamy M., PU A., Shama G., Arumugam V. A., Periyaswamy T., Sundaram R. Copper Nanoparticles: A Review on Synthesis, Characterization and Applications // *Asian Pacific Journal of Cancer Biology*. -2020. –V.5, №4. -P. 201-210.
- 187 Gawande M. B., Goswami A., Felpin F.-X., Asefa T., Huang X., Silva R., Zou X., Zboril R., Varma R. S. Cu and Cu-based nanoparticles: synthesis and applications in catalysis // *Chem. Rev.* – 2016. –V.116, № 6. –P. 3722–3811.
- 188 Szymanski P., Fraćzek T., Markowicz M., Mikiciuk-Olasik, E. Development of copper based drugs, radiopharmaceuticals and medical materials // *BioMetals*. – 2012. –V.25, №6. –P. 1089–1112.
- 189 Kim G. J., Nie S. Targeted cancer nanotherapy // *Materials Today*. -2005. – V.8, № 8. –P. 28–33.
- 190 Zhang Q., Zhang K., Xu D., Yang G., Huang H., Nie F., Liu C., Yang S. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications // *Prog. Mater. Sci.* -2014. –V. 60. –P. 208–337.
- 191 Goyal R., Macri L.K., Kaplan H.M., Kohn J. Nanoparticles and nanofibers for topical drug delivery // *J. Control. Release*. - 2015. –V.240. –P.77-82.
- 192 El-Nahhal I.M., Zourab S.M., Kodeh F.S., Selmane M., Genois I., Babonneau F. Nanostructured copper oxide-cotton fibers: Synthesis, characterization, and applications // *Int. Nano Lett.* -2012. -V.2. –P. 1–5.

- 193 Naika H.R., Lingaraju K., Manjunath K., Kumar D., Nagaraju G., Suresh D., Nagabhushana H. Green synthesis of CuO nanoparticles using *Gloriosa superba* L. extract and their antibacterial activity // *J. Taibah Univ. Sci.* -2015. –V.9. –P. 7–12.
- 194 Musselman K. P., Marin A., Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J. L. Incompatible Length Scales in Nanostructured Cu₂O Solar Cells // *Advanced Functional Materials.* -2012. –V.22, №10. –P. 2202–2208.
- 195 Amalraj S., Angel Michael P. Synthesis and characterization of Al₂O₃ and CuO nanoparticles into nanofluids for solar panel applications // *Results in Physics.* -2019. –V.15. –P. 1-7.
- 196 Sahay R., Sundaramurthy J., Suresh Kumar P., Thavasi V., Mhaisalkar S. G., Ramakrishna S. Synthesis and characterization of CuO nanofibers, and investigation for its suitability as blocking layer in ZnO NPs based dye sensitized solar cell and as photocatalyst in organic dye degradation // *Journal of Solid State Chemistry.* -2012. –V. 186. –P. 261–267.
- 197 Zoolfakar A. S., Rani R. A., Morfa A. J., O’Mullane A. P., Kalantar-zadeh K. Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications // *J. Mater. Chem. C.* -2019. –V.2, №27. –P. 5247–5270.
- 198 Kim S., Hong K., Kim K., Lee I., Lee J.-L. Phase-controllable copper oxides for an efficient anode interfacial layer in organic light-emitting diodes // *J. Mater. Chem.* -2012. –V. 22, №5. –P. 2039–2044.
- 199 Waser O., Hess M., Güntner A., Novák P., Pratsinis S. E. Size controlled CuO nanoparticles for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources.* -2013. –V. 241. -P. 415–422.
- 200 Mohamed A. A., Roy A., Karthiga R., Prabhu Arun S., Prakash M. G., Mohamed Ismail Badhusha A., Huma A., Katubi K. M., Md. Rabiul I. Ultrasensitive and Selective Electrochemical Detection of Dopamine Based on CuO/PVA Nanocomposite-Modified GC Electrode // *International Journal of Photoenergy.* -2022. -V. 2022. –P. 1-9.
- 201 Mai Y. J., Wang X. L., Xiang J. Y., Qiao Y. Q., Zhang D., Gu C. D., Tu J. P. CuO/graphene composite as anode materials for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta.* -2011. –V. 56, №5. –P. 2306–2311.
- 202 Wang J., Deng Q., Li M. Copper ferrites@reduced graphene oxide anode materials for advanced lithium storage applications // *Sci Rep.* -2017. –V.7. –P. 8903.
- 203 Wei W., Wang Z., Liu Z., Liu Y., He L., Chen D., Li J. Metal oxide hollow nanostructures: Fabrication and Li storage performance // *Journal of Power Sources.* -2013. –V. 238. –P. 376–387.
- 204 Song H. Metal Hybrid Nanoparticles for Catalytic Organic and Photochemical Transformations // *Accounts of Chemical Research.* -2015. –V. 48, №3. –P. 491–499.
- 205 Mikami K., Kido Y., Akaishi Y., Quitain A., Kida T. Synthesis of Cu₂O/CuO Nanocrystals and Their Application to H₂S Sensing // *Sensors.* -2019. –V. 19, №1. –P. 211.

206 Hu W., Croué J.-P., Allard S. Effect of copper oxide on monochloramine decomposition in bromide-containing waters // *Science of The Total Environment*. - 2020. –V. 765. – P.142519.

207 Raizada P., Sudhaik A., Patial S., Hasija V., Aslam Parwaz Khan A., Singh P., Nguyen V.-H. Engineering nanostructures of CuO-based photocatalysts for water treatment: Current progress and future challenges // *Arabian Journal of Chemistry*. - 2020. –V. 13, №11. –P. 8424-8457.

208 Lu D., Zelekew O. A., Abay A. K., Huang Q., Chen X., Zheng Y. Synthesis and photocatalytic activities of a CuO/TiO₂ composite catalyst using aquatic plants with accumulated copper as a template // *RSC Advances*. -2019. –V.9, №4. –P. 2018–2025.

209 Fuku X., Thovhogi N., Maaza M. Photocatalytic effect of green synthesised CuO nanoparticles on selected environmental pollutants and pathogens // *AIP Conference Proceedings*. -2018. – V.1962. –P.1-10.

210 Barreca D., Fornasiero P., Gasparotto A., Gombac V., Maccato C., Montini T., Tondello E. The Potential of Supported Cu₂O and CuO Nanosystems in Photocatalytic H₂ Production // *ChemSusChem*. –V.2, №3. –P. 230–233.

211 Yao E., Zhao N., Qin Z., Ma H., Li H., Xu S., Zhao F. Thermal Decomposition Behavior and Thermal Safety of Nitrocellulose with Different Shape CuO and Al/CuO Nanothermites // *Nanomaterials*. -2020. –V. 10, №4. -P. 725.

212 Chen N., Tao S., Xiao K., Liang S., Yang J., Zhang L. A one-step acidification strategy for sewage sludge dewatering with oxalic acid // *Chemosphere*. - 2019. –V. 238. –P. 124598.

213 Steinhauer S. Gas Sensors Based on Copper Oxide Nanomaterials: A Review // *Chemosensors*. – 2021. –V.9. –P. 51.

214 Nunes D., Pimentel A., Gonçalves A., Pereira S., Branquinho R., Barquinha P., Fortunato E., Martins R. Metal oxide nanostructures for sensor applications // *Semicond. Sci. Technol*. -2019. –V. 34(4). –P. 043001.

215 Moseley P.T. Progress in the development of semiconducting metal oxide gas sensors: A review // *Meas. Sci. Technol*. -2017. –V. 28. –P. 082001.

216 Kim H.J., Lee J.H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview // *Sens. Actuators B Chem*. -2014. –V.192. –P. 607–627.

217 Eranna G., Joshi B.C., Runthala D.P., Gupta R.P. Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors—A Comprehensive Review // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci*. -2004. –V. 29. –P.111–188.

218 Naveen K.V., Kim H.Y., Saravanakumar K. Phyto-fabrication of biocompatible silver nanoparticles using *Potentilla chinensis* Ser leaves: characterization and evaluation of its antibacterial activity // *J Nanostruct Chem*. -2021. –V.1. –P. 1-13.

219 Wang Y., Deng C., Cota-Ruiz K., Peralta-Videa J. R., Sun Y., Rawat S., Tan W., Reyes A., Hernandez-Viezcas J. A., Niu G., Li C., Gardea-Torresdey J. Improvement of nutrient elements and allicin content in green onion (*Allium*

fistulosum) plants exposed to CuO nanoparticles // *Science of The Total Environment*. - 2020. - V. 725. -P. 138387.

220 Qi K., Cheng B., Yu J., Ho W. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO // *J. Alloys Compd.* - 2017. - V. 727. - P.792–820.

221 Mathur N., Bhatnagar P., Sharma P. Review of the mutagenicity of textile dye products // *Univers J. Environ Res Technol.* - 2012. - V. 2, № 2. - P.1–18.

222 Sousa J. C. G., Ribeiro A. R., Barbosa M. O., Pereira M. F. R., Silva A. M. T. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines // *Journal of Hazardous Materials*. - 2018. - V. 344. - P. 146-162.

223 Hodges B.C., Cates E.L., Kim J. Challenges and prospects of advanced oxidation water treatment processes using catalytic nanomaterials // *Nature Nanotechnology*. - 2018. - V. 13. - P. 642– 650.

224 Jeon T.H., Koo M.S., Kim H., Choi W. Dual-functional photocatalytic and photoelectrocatalytic systems for energy- and resource-recovering water treatment // *ACS Catal.* - 2018. - V.8. - P.11542–11563.

225 Mirzaeifard Z., Shariatnia Z., Jourshabani M., Darvishi M. S. R. ZnO Photocatalyst Revisited Effective Photocatalytic Degradation of Emerging Contaminants Using S-Doped ZnO Nanoparticles under Visible Light Radiation // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2020. - V. 59. - P. 15894–15911.

226 Zhou D., Wang Y.-Y., Wang F.-R., Liu J.-K., Zhang X.-M. Design and Application of Ag₃PO₄@Ag₄V₂O₇ Z-Scheme Photocatalysts with a Micro-Nano Tube-Cluster Structure for the CoDegradation of Nitrate and Ammonia in Wastewater // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2019. - V.58. - P. 18027–18035.

227 Guo Q., Zhou C., Ma Zh., Yang X. Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges // *Adv. Mater.* - 2019. - V. 31, № 50. - P. 1901997.

228 Katal R., Masudy-Panah S., Tanhaei M., Farahani M.H., Jiangyong H. A review on the synthesis of the various types of anatase TiO₂ facets and their applications for Photocatalysis // *Chem. Eng. J.* - 2020. - V.384. - P. 123384.

229 Negar Dasineh Khiavi, Reza Katal, Saeideh Kholghi Eshkalak, Saeid Masudy-Panah, Seeram Ramakrishna, and Hu Jiangyong Visible Light Driven Heterojunction Photocatalyst of CuO-Cu₂O Thin Films for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants // *Nanomaterials (Basel)*. - 2019. - V.9, №7. - P. 1011.

230 Al-Namshah K. S. Impact of CuO incorporation on the photocatalytic enhancement of the mesostructured Fe₂O₃ nanocomposite // *Applied Nanoscience*. - 2021. - V. 11. - P. 467–476.

231 Su Y., Li H., Ma H., Wang H., Robertson J., Nathan A. Dye-Assisted Transformation of Cu₂O Nanocrystals to Amorphous Cu_xO Nanoflakes for Enhanced Photocatalytic Performance // *ACS Omega*. - 2018. -V. 3. - P. 1939–1945.

232 Guaraldo T. T., Wenk J., Photocatalytic D. M. ZnO Foams for Micropollutant Degradation // *Adv. Sustainable Syst.* - 2021. - V. 5. - P.2000208.

233 Ramírez A. E., Montero-Muñoz M., López L. L., Ramos-Ibarra J. E., Coaquira J.A. H., Heinrichs B., Carlos A. Páez Significantly enhancement of sunlight

photocatalytic performance of ZnO by doping with transition metal oxides // *Scientific Reports*. –2021. –V. 11. –P. 2804.

234 Shady M. EL-Dafrawy, Mahmoud Tarek, Salem Samra & Shawky M. Hassan Synthesis, photocatalytic and antidiabetic properties of ZnO/ PVA nanoparticles // *Scientific Reports*. – 2021. – V.11. – P.11404.

235 Muhammad R, Islam & Muhammad G. Azam Enhanced photocatalytic activity of Mg-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method // *Surface Engineering*. – 2021. – V. 37. – P. 775–783.

236 Shanmuganathan V., Kumar J. S., Pachaiappan R., Thangadurai P. Transition metal ion-doped In₂O₃ nanocubes: investigation of their photocatalytic degradation activity under sunlight // *Nanoscale Adv.* – 2021. – V.3. – P. 471–485.

237 Cao Y.-Q., Zi T.-Q., Zhao X.-R., Liu C., Ren Q., Fang J.-B., Li W.-M., Li A.-D. Enhanced visible light photocatalytic activity of Fe₂O₃ modified TiO₂ prepared by atomic layer deposition // *Scientific Reports*. – 2020. – V.10. – P.13437.

238 Zhang T., Liu J., Zhou F., Zhou Sh., Wu J., Chen D., Xu Q., and Lu J. Polymer-Coated Fe₂O₃ Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Organic Materials and Antibiotics in Water // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2020. – V.3, № 9. – P. 9200–9208.

239 Huang N., Shu J.X., Wang Z.H., Chen M., Ren C.G., Zhang W. One-step pyrolytic synthesis of ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and high photostability under visible light and UV light irradiation // *J Alloys Compd.* – 2015. – V. 648. – P. 919–929.

240 Wibowo A., Marsudi M. A., Amal M. I., Ananda M. B., Stephanie R., Ardy H., Diguna L. J.ZnO nanostructured materials for emerging solar cell applications // *RSC Advances*. – 2020. – V.10. – P. 42838–42859.

241 Consonni V., Briscoe J., Kärber E., Li X., Cossuet T. ZnO nanowires for solar cells: a comprehensive review // *Nanotechnology*. – 2019. – V. 30. – P. 362001.

242 Aljaafari A. Size Dependent Photocatalytic Activity of ZnO Nanosheets for Degradation of Methyl Red // *Front. Mater.* – 2020. – V.7. –P. 562693.

243 Naji H. K., Oda A. M., Abduljeleel W., Abdilkadhim H., Hefdhri R. ZNO–Ag/PS and ZnO/PS Films for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue // *Indones. J. Chem.* – 2020. – V. 20, № 2. - P. 314 – 323.

244 Kang Y., Yu F., Zhang L., Wang W., Chen L.,Li Y.Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors // *Solid State Ionics*. – 2021. – V. 360. – P. 115544.

245 Wang C.-N., Li Y.-L., Gong F.-L., Zhang Y.-H., Fang Sh.-M., . Zhang H.-L. Advances in Doped ZnO Nanostructures for Gas Sensor // *Chem. Rec.* – 2020. – V. 20. – P.1553–1567.

246 Harun K., Hussain F., Purwanto A., Sahraoui B., Zawadzka A., Mohamad A. A. Sol-gel synthesized ZnO for optoelectronics applications: a characterization review // *Materials Research Express*. – 2017. – V. 4, № 12. – P. 122001.

247 Zakria M., Huynh T. T., Ling F. C. C., Su S. C., Phillips M. R., Ton-That C. Highly Luminescent MgZnO/ZnO Multiple Quantum Wells for Photonics Devices // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2019. – V. 2, №4. – P. 2574–2579.

248 Rahman F. Zinc oxide light-emitting diodes: a review // Optical Engineering. – 2019. – V. 58, № 1. – P. 010901.

249 Adam R. E., Pozina G., Willander M., Nur O. Synthesis of ZnO nanoparticles by co-precipitation method for solar driven photodegradation of Congo red dye at different pH // Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications. – 2018. – V. 32. – P. 11–18.

250 Wallace R., A. P. Brown, R. Brydson, K. Wegner & S. J. Milne Synthesis of ZnO nanoparticles by flame spray pyrolysis and characterisation protocol // Journal of Materials Science. – 2013. – V. 48. – P. 6393–6403.

251 Sonima M., Mini V., Arun A., Reka U. Hydrothermal synthesis and characterization of Zinc Oxide nanoparticles of various shapes under different reaction conditions // Nano Express. – 2020. – V.1. – P. 030028.

252 Jahidul H., Masum B., Rakibu H., Suhanur R. Synthesis of ZnO nanoparticles by two different methods & comparison of their structural, antibacterial, photocatalytic and optical properties // Nano Express. – 2020. – V.1. – P. 010007.

253 Najiha H., Syahida Su., Muhammad Z. O. A Review on Thermal Evaporation Method to Synthesis Zinc Oxide as Photocatalytic Material // Nano Hybrids and Composites. – 2021. – V.31. – P. 55–63.

254 Otis G., Ejgenberg M., Mastai Y. Solvent-Free Mechanochemical Synthesis of ZnO Nanoparticles by High-Energy Ball Milling of ϵ -Zn(OH)₂ Crystals // Nanomaterials. – 2021. – V. 11. – P. 238.

255 Schmidt-Mende L., Judith L. ZnO – nanostructures, defects, and devices// Materials today. – 2007. – Vol. 10, №5. – P.40–48.

256 Zak A. K., Majid W. H., Wang H. Z., Yousefi R., Golsheikh A. M., Ren Z. F. Sonochemical Synthesis of Hierarchical ZnO Nanostructures // Ultrason. Sonochem. – 2013. – V.20. – P.395–400.

257 Mote V., Purushotham Y., Dole B. Williamson-hall Analysis in Estimation of Lattice Strain in Nanometer-Sized ZnO Particles // J. Theor. Appl. Phys. – 2012. – V. 6. – P. 1-8.

258 Kumaresan N., Ramamurthi K., Ramesh Babu R., Sethuraman K., and Moorthy Babu S. Hydrothermally Grown ZnO Nanoparticles for Effective Photocatalytic Activity // Appl. Surf. Sci. -2017. –V. 418. –P. 138–146.

259 Ruellas T. M. O., Domingos G. H. S., Peçanha L. O. O., Maestrelli S. C., and Giraldi T. R. Photodegradation of Rhodamine B Catalyzed by ZnO Pellets // Cerâmica. -2019. –V. 65. – P. 47–53.

260 Azfar A. K., Kasim M. F., Lokman I. M., Rifaie H. A., and Mastuli M. S. Comparative Study on Photocatalytic Activity of Transition Metals (Ag and Ni)-Doped ZnO Nanomaterials Synthesized via Sol-Gel Method // R. Soc. Open Sci. -2020. –V. 7. –P. 191590.

261 Blažeka D., Car J., Klobučar N., Jurov A., Zavašnik J., Jagodar A. Photodegradation of Methylene Blue and Rhodamine B Using Laser-Synthesized ZnO Nanoparticles // Materials. -2020. – V. 13. – P. 4357.

262 Ong C. B., Ng L. Y. and Mohammad A. W. A Review of ZnO Nanoparticles as Solar Photocatalysts: Synthesis, Mechanisms and Applications // *Renew. Sustain. Energ. Rev.* -2018. – V. 81. – P. 536–551.

263 Khiavi N. D., Katal R., Eshkalak S. K., Masudy–Panah S., Ramakrishna S., and Jiangyong H. Visible Light Driven Heterojunction Photocatalyst of CuO–Cu₂O Thin Films for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants // *Nanomaterials (Basel)*. - 2019. – V. 9. – P. 1011.

264 Nguyen N. T., and Nguyen V. A. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of ZnO Nanomaterials Prepared by a Green, Nonchemical Route // *J. Nanomater.* - 2020. – V. 2020. – P. 1–8.

265 Kedruk Y.Y., Baigarinova G.A., Gritsenko L.V., Abdullin K. A., Cicero G. Facile Low-Cost Synthesis of Highly Photocatalytically Active Zinc Oxide Powders // *Frontiers of Materials*. - 2022. - V.9. – P. 1-11.

266 Di Mauro A., Fragalà M. E., Privitera V., and Impellizzeri G. ZnO for Application in Photocatalysis: From Thin Films to Nanostructures // *Mater. Sci. Semiconductor Process.* -2017. – V. 69. – P. 44–51.

267 Godin R., Hisatomi T., Domen K., and Durrant J. R. Understanding the Visible–Light Photocatalytic Activity of GaN:ZnO Solid Solution: the Role of Rh_{2–y}Cr_yO₃ Cocatalyst and Charge Carrier Lifetimes over Tens of Seconds // *Chem. Sci.* - 2018. – V.9. – P. 7546–7555.

268 Magalhães P., Andrade L., Nunes O. C., and Mendes A. Titanium Dioxide Photocatalysis: Fundamentals and Application on Photoinactivation // *Rev. Adv. Mater. Sci.* - 2017. – V. 51. – P. 91–129.

269 Pirhashemi M., Habibi-Yangjeh A., and Rahim Pouran S. Review on the Criteria Anticipated for the Fabrication of Highly Efficient ZnO-Based Visible-Light-Driven Photocatalysts // *J. Ind. Eng. Chem.* -2018. – V. 62. – P. 1–25.

270 Rusdi R., Rahman A. A., Mohamed N. S., Kamarudin N., and Kamarulzaman N. Preparation and Band gap Energies of ZnO Nanotubes, Nanorods and Spherical Nanostructures // *Powder Technol.* -2011. – V. 210. – P. 18–22.

271 Abdullin A. Kh., Gabdullin M. T., Zhumagulov S. K., Ismailova G. A., Gritsenko L.V., Mirzaeian M., Kedruk Y. Y. Stabilization of the Surface of ZnO Films and Elimination of the Aging Effect // *Materials*. -2021. - V. 14, № 21. - P. 1-11.

272 Gurwitz R., Cohen R., Shalish I. Interaction of light with the ZnO surface: Photon induced oxygen “breathing,” oxygen vacancies, persistent photoconductivity, and persistent photovoltage // *J. Appl. Phys.* -2014. – V. 115. – P. 033701.

273 Ma Y., Choi T., Cheung S.H., Cheng Y., Xu X., Xie Y., Li H., Li M., Luo H., Zhang W. Charge Transfer Induced Photoluminescence in ZnO Nanoparticles // *Nanoscale*. – 2019. – V. 11. – P. 8736–8743.

274 Bohle D.S., Spina C.J. The Relationship of Oxygen Binding and Peroxide Sites and the Fluorescent Properties of Zinc Oxide Semiconductor Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* - 2007. – V. 129. – P. 12380–12381.

275 Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование – лабораторный практикум // Под ред. Мошникова В.А., Александровой О.А. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”. - 2015. - 248 с.

- 276 Castro R., Spivak Yu., Shevchenko S., Moshnikov V. Low-frequency dielectric relaxation in structures based on macroporous silicon with meso-macroporous skin-layer // *Materials*. - 2021. - V. 14, № 10. - P. 2471.
- 277 Kedruk Y. Y., Bobkov A. A., Gritsenko L. V., Moshnikov V. A. Investigation of the Properties of Zinc Oxide by the Method of impedance spectroscopy // *Glass Physics and Chemistry*. -2022. - V. 48, № 2. - P. 123–129.
- 278 Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука. - 1991. -336 с.
- 279 Васильев Р.Б., Вохмянина Д.В. Исследование электрохимических характеристик ультрадисперсной керамики на основе оксида олова методом спектроскопии импеданса. Методическая разработка. М.: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах. – 2011. - 15 с.
- 280 Nalimova S.S., Bobkov A.A., Moshnikov V.A. Fractal structure and electrical properties of percolation sensor layers // *Smart Nanocomposites*. - 2016. - V.7, № 1. - P. 21–26.
- 281 Уалиханов Р.Е., Кедрук Е.Ю., Гриценко Л.В., Чичеро Дж., Абдуллин Х.А. Фотокаталитические свойства наноструктурированного оксида цинка // *Вестник КазНИТУ*. - 2019г. – V. 133, №3. - С.542-548.
- 282 Khezrianjoo S., Revanasiddappa H.D. Langmuir-Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Metanil Yellow aqueous solutions by ZnO catalyst // *Chemical Sciences Journal*. - 2012. - V. 2012. – P. 1-7.
- 283 Md. Nur A., Alamgir Z. Ch., Sabir H., Mohammad M. R., M. Abdur R., Siew H. G. and Md Ibrahim K. // *Journal of Chemistry*. – 2015. – V. 2015. - P. 1-7.
- 284 Liu X., Li Y., Zhou X., Luo K., Hu L., Liu K. and Bai L., Photocatalytic degradation of dimethoate in Bok choy using cerium-doped nano titanium dioxide // *Plos One*. - 2018. – V.3, №5. – P. 1 – 9.
- 285 Singh R.N., Pandey R.K., Singh N.N. and Das V.K. Toxicological Evaluation of Dimethoate 30% EC to A Freshwater Fish, *Heteropneustes fossilis* (Bloch) at Two Different Selected Levels of pH // *World Journal of Zoology*. -2009. – V.4, № 2. – P.70 – 75.
- 286 Russo M., Iervolino G. and Vaiano V. W-Doped ZnO Photocatalyst for the Degradation of Glyphosate in Aqueous Solution // *Catalysts*. -2021. – V. 11. - P. 234.
- 287 Bakar N. A., Salleh M. M., Umar A. A. and Yahaya M. The detection of pesticides in water using ZnCdSe quantum dot films // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. -2011. – V. 2. - P. 025011.
- 288 Кедрук Е.Ю., Айтжанов М.Б., Абдуллин Х.А., Гриценко Л.В. Влияние температуры синтеза на свойства нанокompозитов ZnO/CuO // *Вестник КазНИТУ*. – 2020. – V. 141, №5. - С.729-734.
- 289 Huanhuan Xu, Wei Fang, Lan Xu, and Fujuan Liu Batch Preparation of CuO/ZnO-Loaded Nanofiber Membranes for Photocatalytic Degradation of Organic Dyes // *Langmuir*. – 2020. -V. 36, № 47. - P. 14189 – 14202.

290 Liu Z. G., Bai H. W. and Sun D. D. Hierarchical CuO/ZnO membranes for environmental applications under the irradiation of visible light // *Inter. J. Photoenergy*. - 2012. – V.2012. – P.1-12.

291 Xiang Q. J., Yu J. G. and Wong P. K. Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts // *J. Colloid Interf. Sci.* - 2011. – V. 357, №1. – P. 163–167.

292 Сагадатовна Н.Ж., Кедрук Е.Ю., Байгаринова Г.А., Грищенко Л.В., Абдуллин Х.А., Гидротермальный синтез наноконпозитов ZnO/CuO для применения в фотоиндуцированной деградации органических соединений // *Вестник КазНУТУ*. - 2019. – V. 136, №6. - С.654-661.

293 Chang T., Li Z., Yun G., Jia Y., Yang H. Enhanced Photocatalytic Activity of ZnO/CuO Nanocomposites Synthesized by Hydrothermal Method // *Nano-Micro Lett.* - 2013. – V.5, № 3. – P. 163-168.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  **РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН**

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 35707

ӨНЕРТАБЫСҚА / НА ИЗОБРЕТЕНИЕ / FOR INVENTION



(21) 2021/0249.1



(22) 12.04.2021



(45) 10.06.2022

(54) Фотокаталитикалық белсенді цинк оксидінің ұнтақтарын алу тәсілі
Способ получения фотокаталитически активных порошков оксида цинка
Synthesis method of photocatalytically active zinc oxide powders

(73) «Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы (KZ)
Некоммерческое акционерное общество «Казакский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева» (KZ)
«K.I. Satpayev Kazakh National Research Technical University» Non-Commercial Joint-Stock Company (KZ)

(72) Абдуллин Хабибулла Абдуллаевич (KZ)	Abdullin Khabibulla Abdullayevich (KZ)
Гриценко Леся Владимировна (KZ)	Gritsenko Lesya Vladimirovna (KZ)
Кедрук Евгения Юрьевна (KZ)	Kedruk Yevgeniya Yuryevna (KZ)
Палтушева Жания Уразгалиевна (KZ)	Paltusheva Zhaniya Urazgaliyevna (KZ)



ЭІҚ қол қойылды
Подписано ЭІП
Signed with EDS

Е. Оспанов
Е. Оспанов
Y. Ospanov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМҚ директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of RSE «National institute of intellectual property»

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Список опубликованных работ

По материалам диссертационной работы опубликовано 27 печатных работ, из них 5 статей в международных рецензируемых научных журналах, входящие в БД Scopus/Web of Science:

1. Kedruk Y.Y., Baigarinova G.A., Gritsenko L.V., Cicero G., Abdullin Kh. A. Facile Low-Cost Synthesis of Highly Photocatalytically Active Zinc Oxide Powders // *Frontiers in Materials*. – 2022. - V.9. - P. 1-11. (Q2, процентиль 69%)

2. Abdullin A. Kh., Gabdullin M. T., Zhumagulov S. K., Ismailova G. A., Gritsenko L.V., Mirzaeian M., Kedruk Y. Y. Stabilization of the Surface of ZnO Films and Elimination of the Aging Effect // *Materials*. – 2021. – V. 14, № 21. – P. 1-11. (Q2, процентиль 67%)

3. Kedruk Y. Y., Bobkov A. A., Gritsenko L. V., Moshnikov V. A. Investigation of the Properties of Zinc Oxide by the Method of impedance spectroscopy // *Glass Physics and Chemistry*. -2022. - V. 48, № 2. - P. 123–129. (Q3, процентиль 31%)

4. Maraeva E.V., Permiakov N.V., Kedruk Y.Y., Gritsenko L.V., Abdullin Kh.A. Creating a virtual device for processing the results of sorption measurements in the study of zinc oxide nanorods // *Chimica Techno Acta*. – 2020. – V. 7, №4. - P. 154-158. (Q4, процентиль 6%)

5. Е.Ю. Кедрук, А.А. Бобков, Л.В. Гриценко, В.А. Мошников, Исследование свойств оксида цинка методом импедансной спектроскопии// *Физика и химия стекла*. - 2022. - том 48, № 2. - с. 170–179. (Q3, процентиль 31%)

4 статьи в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере образования и науки МОН РК:

1. Кедрук Е.Ю., Уалиханов Р.Е., Кедрук Е.Ю., Гриценко Л.В., Чичеро Дж., Абдуллин Х.А. Фотокаталитические свойства наноструктурированного оксида цинка // *Вестник КазНУ*. – 2019г. – V. 133, №3. – с.542-548.

2. Л.В. Гриценко, Ж.К. Калкозова, Е.Ю. Кедрук, А.А. Мархабаева, Х.А. Абдуллин, Гидротермальный синтез наночастиц ZnO и их фотокаталитические свойства // *Вестник ЕНУ*. – 2019. – V. 128, № 3. – с. 49-56.

3. Сагадатов Н.Ж., Кедрук Е.Ю., Байгаринова Г.А., Гриценко Л.В., Абдуллин Х.А., Гидротермальный синтез нанокомпозитов ZnO/CuO для применения в фотоиндуцированной деградации органических соединений // *Вестник КазНУ*. – 2019. – V. 136, №6. – с.654-661.

4. Кедрук Е.Ю., Айтжанов М.Б., Абдуллин Х.А., Гриценко Л.В. Влияние температуры синтеза на свойства нанокомпозитов ZnO/CuO // *Вестник КазНУ*. – 2020. – V. 141, №5. - с.729-734.

18 трудов международных научно-практических конференций:

1. Кедрук Е.Ю., Уалиханов Р.Е., Гриценко Л.В., Абдуллин Х.А. Фотокаталитическая деградация родамина-В под действием наночастиц ZnO //

Материалы X Ежегодной Конференции Нанотехнологического общества России. – Москва, 2019. – с. 47- 49.

2. Уалиханов Р.Е., Кедрук Е.Ю., Гриценко Л.В., Абдуллин Х.А. Фотокаталитические свойства оксида цинка // Труды Сатпаевских чтений. – Алматы, 2019. – с. 1091-1095.

3. Ким Е.Р., Кедрук Е.Ю., Гриценко Л.В. Влияние температуры гидротермального синтеза на морфологию слоёв CdS и ZnS // Труды Сатпаевских чтений. – Алматы, 2019. – с. 1081-1085.

4. Кедрук Е. Ю., Гриценко Л. В., Абдуллин Х. А. Влияние уровня pH на фотокаталитические свойства синтезированного оксида цинка // Международная конференция студентов и молодых ученых «Фараби элемеі». – Алматы, 2019. – с. 160.

5. Kedruk Y.Y., Gritsenko L.V., Cicero G., Abdullin Kh.A. Cost-effective Synthesis of Photocatalytic Active ZnO Nanoplates // Annual Meeting of Kazakh Physical Society. – Almaty, 2019. – p. 70.

6. Kedruk Y.Y., Gritsenko L.V., Abdullin Kh.A. Hydrothermal Synthesis of ZnO-CuO Nanocomposites for Photocatalytic Application // The 7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems. – Almaty, 2019. – p. 88.

7. Kedruk Y.Y., Gritsenko L.V., Abdullin Kh.A. // Effect of Heat Treatment on the Optical Properties of BZO Thin Films // The 7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2019. – Almaty, 2019. – p. 89.

8. Сагадатова Н.Ж., Кедрук Е.Ю., Гриценко Л.В., Абдуллин Х.А., Низкозатратный синтез наноструктурированных композитов ZnO-CuO, Международная конференция студентов и молодых ученых «Фараби элемеі». - Алматы, 2020. – С. 217.

9. Әбдісаттар Ә.Ә., Алпысбайұлы Н., Кедрук, Е.Ю., Гриценко Л.В., Абдуллин Х.А. // Исследование свойств композитов полупроводниковых и углеродных наноматериалов, Международная конференция студентов и молодых ученых «Фараби элемеі». – Алматы, 2020. – С. 189.

10. Сагадатова Н.Ж., Әбдісаттар Ә.Ә., Кедрук Е.Ю., Гриценко Л.В., Абдуллин Х.А. Фотокаталитические свойства композитов ZnO/CuO // Труды Сатпаевских чтений. - Алматы, 2020. - с. 667 - 670.

11. Kedruk Y.Y., Gritsenko L.V., Cicero G., Abdullin Kh.A. Effect of Synthesis Temperature on the Properties of ZnO - CuO Composites // SCON 2nd International Conference on Nanotechnology. - Amsterdam, Netherlands, 2019. - p.92.

12. Мараева В., Пермяков Н.В., Кедрук Е.Ю., Гриценко Л.В., Абдуллин Х.А. Создание виртуального прибора для обработки результатов сорбционных измерений при исследовании наностержней оксида цинка // X Международная конференция Физика. СПб. - Санкт-Петербург, 2020. - с.189-190.

13. Kedruk Y.Y., Alpyshbaiuly N., Gritsenko L.V., Abdullin Kh.A. Hydrothermal low-cost synthesis of ZnO-GO nanocomposites // The 8th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems. - Almaty, 2020. - p. 74.

14. Kedruk Y.Y., Gritsenko L.V., Abdullin Kh.A., Cicero G. Effect of copper sulfate concentration in growth solution on photocatalytic properties of ZnO/CuO nanostructures // The 8th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems. - Almaty, 2020. - p. 30.

15. Кедрук Е.Ю., Айтжанов М.Б., Палтушева Ж.У., Гриценко Л.В., Абдуллин Х.А. Влияние термической обработки на фотокаталитические свойства наностержней оксида цинка // Труды Сатпаевских чтений. – Алматы, 2021. - с. 1094-1097.

16. Кедрук Е.Ю., Палтушева Ж.У., Гриценко Л.В., Абдуллин Х.А. Разложение органических соединений под действием фотокаталитически активного ZnO // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сб. тез. Международной конференции. - Санкт-Петербург, 2021. - с. 190.

17. Гриценко Л.В., Палтушева Ж.У., Кедрук Е.Ю., Абдуллин Х.А. Исследование фотокаталитической активности наноструктурированного оксида цинка // Физика.СПб: тезисы докладов международной конференции. - Санкт-Петербург, 2021. - с. 120-121.

18. Кедрук Е.Ю., Жайдары А.Д., Қадау А.Т., Гриценко Л.В. Определение оптимальных параметров для фотокаталитической деградации полупроводниковых материалов // Международная конференция студентов и молодых ученых «Фараби элемі». – Алматы, 2022. - с. 96.

Патент на изобретение:

Экспертной организацией принято решение о выдаче патента на изобретение Абдуллин Х.А., Гриценко Л. В., Кедрук Е.Ю., Палтушев Ж.У. «Способ получения фотокаталитически активных порошков оксида цинка» №35707, выд. 10.06.2022, заявка № 2021/0249.