

АСАУЛЮК ТЕТЯНА

Херсонський національний технічний університет
<https://orcid.org/0000-0001-5961-6895>
e-mail: tatisevna@gmail.com

САРІБЕКОВА ЮЛІЯ

Херсонський національний технічний університет
<https://orcid.org/0000-0001-6430-6509>
e-mail: ysaribekova@gmail.com

СЕМЕШКО ОЛЬГА

Херсонський національний технічний університет
<https://orcid.org/0000-0002-8309-5273>
e-mail: solgaya@gmail.com

КУЛІШ ІРИНА

Херсонський національний технічний університет
<https://orcid.org/0000-0002-0961-5904>
e-mail: kulish.in.411@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПРЕКУРСОРІВ НА СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК ZnO

У даній роботі наночастинки цинку оксиду (ZnO) отримані методом прямого осадження у водному розчині з використанням двох різних прекурсорів – цинку ацетату дигідрату і цинку хлориду – за однакових умов синтезу. Вплив обраних прекурсорів на структурні параметри кожного синтезованого зразка оцінювали за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Результати аналізу демонструють синтезовану фазу ZnO з гексагональною структурою вюрциту і середніми розмірами кристалітів 28 нм для обох досліджуваних зразків. На основі даних рентгенограм визначено міжплосинну відстань, розмір кристалітів, щільність дислокацій і мікронапруження для різних кристалографічних площин. Аналіз отриманих значень показує невеликі відмінності утворених кристалічних матеріалів в залежності від використаного прекурсорів. Розраховані структурні параметри обох синтезованих зразків ZnO добре узгоджуються зі стандартними звітними даними (JCPDS 36-1451). Досліджено вплив обраних прекурсорів на константи решітки, об'єм елементарної комірки, довжину зв'язку Zn–O та кристалічність синтезованих зразків ZnO. Встановлено, що зразок, отриманий з прекурсорів цинку ацетату дигідрату характеризується відсутністю домішок та більш високою кристалічністю (93%), у порівнянні зі зразком, синтезованим з цинку хлориду, кристалічність якого становить 86%. Результати дослідження мають практичне значення для простого синтезу нанодисперсних форм ZnO і їх можливого застосування в опорядженні текстилю.

Ключові слова: оксид цинку, наночастинки, цинку ацетат дигідрат, цинку хлорид, рентгеноструктурний аналіз.

ASAULYUK TATYANA

Kherson National Technical University

SARIBYKOVA YULIA

Kherson National Technical University

SEMESHKO OLGA

Kherson National Technical University

KULISH IRINA

Kherson National Technical University

STUDY OF THE EFFECT OF PRECURSORS ON THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF SYNTHETIZED ZnO NANOPARTICLES

In this work, zinc oxide (ZnO) nanoparticles were obtained by direct precipitation method in aqueous solution using two different precursors — zinc acetate dihydrate and zinc chloride — under the same synthesis conditions. The effect of the selected precursors on the structural parameters of each synthesized sample was evaluated using X-ray diffraction (XRD) analysis. The results of the analysis demonstrate the synthesized ZnO phase with a hexagonal wurtzite structure and the average crystallite size of 28 nm for both studied samples. Based on the XRD data, the interplanar spacing, crystallite size, dislocation density, and micro strain were determined for different crystallographic planes. Analysis of the obtained values shows slight differences in the formed crystalline materials depending on the used precursor. The calculated structural parameters of the synthesized ZnO nanoparticles are in good agreement with the standard reported data (JCPDS 36-1451). The effect of selected precursors on the lattice constants, unit cell volume, Zn–O bond length, and crystallinity of synthesized ZnO samples was studied. It was established that the sample obtained from the zinc acetate dihydrate precursor is characterized by the absence of impurities and higher crystallinity (93%) compared to the sample synthesized from zinc chloride, the crystallinity of which is 86%. The results are of practical value for simple synthesis of nano dispersed forms of ZnO and its possible application in textile finishing.

Keywords: zinc oxide, nanoparticles, zinc acetate dihydrate, zinc chloride, XRD analysis.

Постановка проблеми

Наночастинки оксиду цинку (ZnO) представляють собою багатофункціональний, економічний та екологічно чистий матеріал, який в останні роки привертає увагу науковців в галузі інтелектуальних текстильних матеріалів. Застосування наночастинок ZnO у текстильній промисловості має перспективи, оскільки дозволяє забезпечити комплекс спеціальних властивостей тканин поряд з біосумісністю і

безпечністю для зовнішнього середовища. Підвищена потреба в інноваціях у технологіях опорядження текстилю обумовлює актуальність пошуку простого і економічно доцільного методу синтезу наночастинок ZnO.

Аналіз останніх джерел

Наночастинки ZnO можуть бути отримані різними методами, такими як традиційний твердофазний високотемпературний метод, хімічне осадження, золь-гель синтез і гідротермальний метод.

Переважає більшість методів одержання наночастинок ZnO ґрунтується на мокрому хімічному методі, при якому регулюються умови синтезу. Було проведено кілька досліджень різних факторів, що впливають на форму, розмір та оптичні властивості наночастинок ZnO. Факторами є концентрації прекурсорів [1], температура [2, 3], концентрації поверхнево-активних речовин [4, 5], концентрації легуючих добавок [6], розчинне середовище [7] та рН реакційної суміші. У той же час вказані параметри впливають на точне налаштування таких властивостей, як антибактеріальна активність [8], структурна [9] та хімічна стабільність [10] для потенційного застосування.

Перевагою використання наночастинок ZnO, насамперед, як протимікробних засобів є їх значна ефективність щодо резистентних штамів мікробних збудників, низька токсичність і термостійкість. Крім того, навіть невелика кількість наночастинок ZnO виявляє сильну активність.

Постійно зростаючий інтерес до наноструктурних матеріалів на основі ZnO тягне за собою необхідність збільшення виходу та зниження витрат на їх отримання. З технологічної точки зору вирішити цю задачу можна за рахунок використання найбільш ефективних способів синтезу з погляду скорочення часу процесу, видалення або мінімізації стабілізуючих добавок і технічних засобів.

У наших попередніх дослідженнях [11] представлено результати синтезу наночастинок ZnO методом прямого осадження із водного розчину і визначено оптимальні температурні параметри процесу, які дозволяють отримати кристалічний матеріал високої якості.

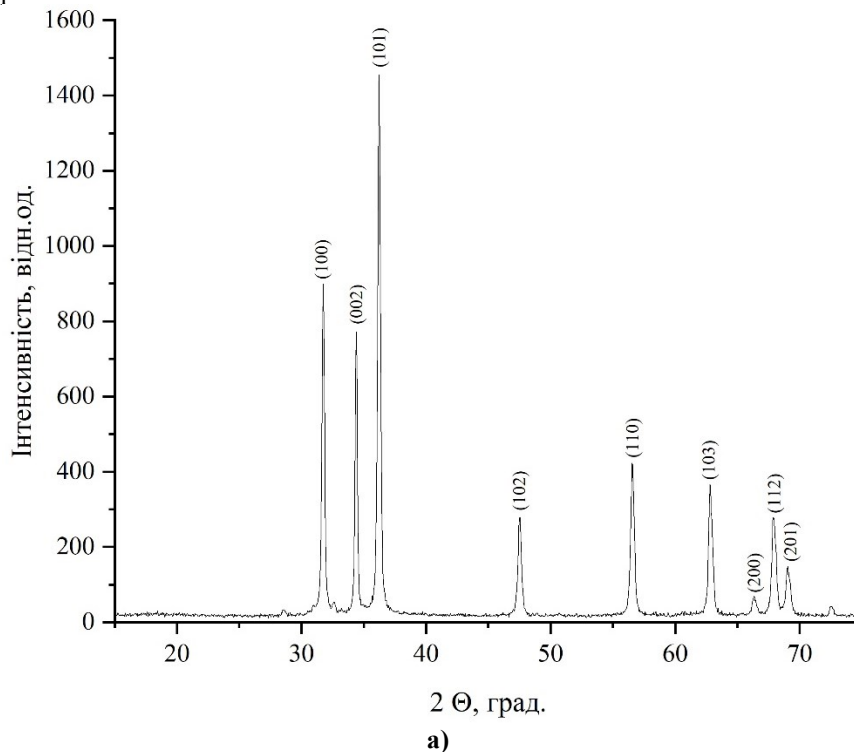
Метою даної роботи є дослідження впливу обраних прекурсорів на структурні характеристики синтезованих наночастинок ZnO.

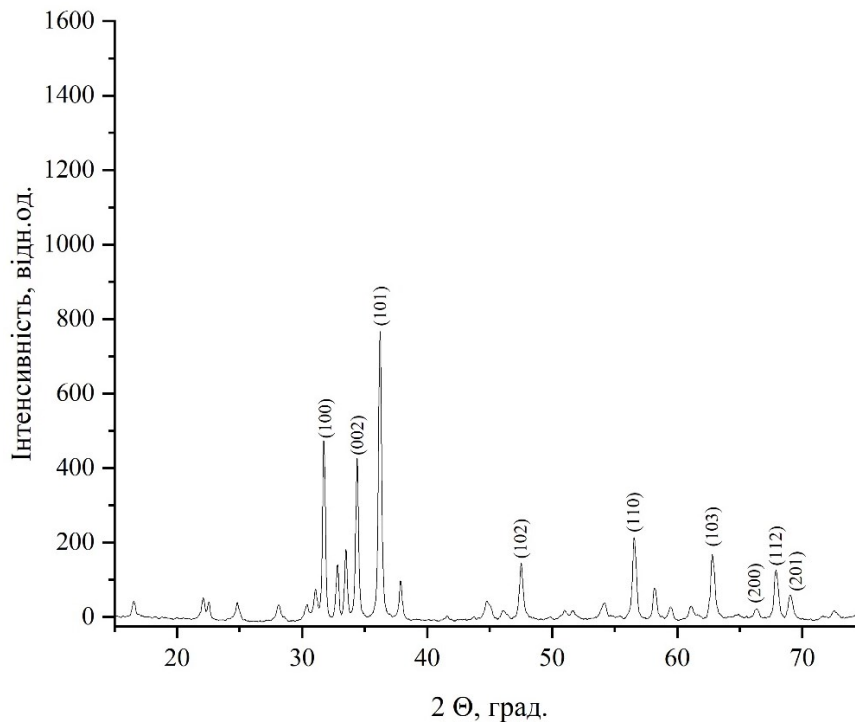
Виклад основного матеріалу

Два прекурсори – цинку ацетат дигідрат ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) та цинку хлорид (ZnCl_2) – мали кваліфікацію ч.д.а. і використовувалися в даній роботі без додаткового очищення. Наночастинки ZnO синтезовані методом прямого осадження у водному розчині [11] при однакових умовах з наступним прожарюванням.

Кристалічну фазу та структурні параметри синтезованих із різних прекурсорів наночастинок ZnO визначали методом порошкової рентгенографії (Bruker D8 ADVANCE, Німеччина, CuK_α -випромінювання). Піки рентгенограм порівнювали зі стандартними доступними даними для підтвердження структури. Обробку результатів експериментів проводили за допомогою програм Origin 2021b та Excel 2019.

Порошкові рентгенограми зразків ZnO, синтезованих із прекурсорів $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і ZnCl_2 , представлені на рис. 1.





б)

Рис. 1. Рентгенограми синтезованих зразків ZnO:
а) прекурсор $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$;
б) прекурсор $ZnCl_2$

На рентгенограмах (рис. 1) обох синтезованих зразків ZnO спостерігаються дифракційні піки, відповідні відображенню від (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) та (201) площин кристала, що узгоджується зі стандартними піками XRD об'ємного ZnO, зазначеними у картці JCPDS (Об'єднаний комітет із стандартів порошкової дифракції) номер: 36-1451, та вказує на утворення ZnO із гексагональною структурою вюрциту.

Слід відзначити зміну інтенсивності дифракційних піків залежно від використаного прекурсору. Більш гострі дифракційні піки зразка ZnO, синтезованого з прекурсору $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (рис. 1 а), вказують на більшу кристалічність частинок, у порівнянні зі зразком, отриманим з прекурсору $ZnCl_2$ (рис. 1 б). На відміну від першого зразка, наявність додаткових піків, крім характерних дифракційних піків ZnO, на рентгенограмі синтезованого з $ZnCl_2$ зразка ZnO може свідчити про присутність у ньому домішок.

З метою подальшого порівняння досліджуваних зразків ZnO необхідно розрахувати структурні параметри для різних кристаліграфічних площин.

Міжплощинна відстань (d_{hkl}), яка являє собою перпендикулярну відстань між двома послідовними кристаліграфічними площинами, утвореними окремими осередками в структурі решітки, розраховується для різних (hkl) площин за рівнянням Брегга (1):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (1)$$

де n – порядок дифракції ($n = 1$).

Розміри кристалітів синтезованих зразків ZnO оцінюються за формулою Шеррера (2):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}, \quad (2)$$

де D – розмір кристаліту, K – постійна Шеррера (0,89), λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання (0,15406 нм), θ – кут бреггівської дифракції, β – повна ширина на піввисоті (FWHM) дифракційного піку. Для розрахунку проводили апроксимацію дифракційних піків функцією Гауса.

Щільність дислокацій (δ), що відображає кількість дефектів у зразку, визначається як довжина ліній дислокацій в одиниці об'єму кристала та розраховується виходячи з розміру кристаліту (D) за співвідношенням (3):

$$\delta = \frac{1}{D^2}. \quad (3)$$

Мікродеформація (ε) визначається як середньоквадратична зміна параметрів решітки по всьому зразку і розраховується за формулою (4):

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4\tan\theta}. \quad (4)$$

Усі розраховані параметри для різних кристалографічних площин кожного зі зразків ZnO, синтезованих із двох прекурсорів, у порівнянні зі стандартними даними (JCPDS 36-1451), а також зміна ширини на піввисоті різних дифракційних піків наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Структурні параметри синтезованих зразків ZnO для відповідних (hkl) площин

№	(hkl) площини	2θ (градуси)		Міжплощинна відстань, d_{hkl} (Å)		FWHM (градуси)	Розмір кристаліту, D_{hkl} (нм)	Щільність дислокацій, $\delta \times 10^{-3}$ (нм ⁻²)	Мікродеформація, $\epsilon \times 10^{-3}$
		Стандарт (JCPDS 36-1451)	Синтезований	Стандарт (JCPDS 36-1451)	Синтезований				
прекурсор Zn(CH₃COO)₂·2H₂O									
1	100	31,770	31,751	2,8143	2,8160	0,26181	31,196	1,028	4,017
2	002	34,422	34,399	2,6033	2,6050	0,22699	36,230	0,762	3,200
3	101	36,253	36,232	2,4759	2,4773	0,27377	30,192	1,097	3,651
4	102	47,539	47,524	1,9111	1,9117	0,31088	27,611	1,312	3,081
5	110	56,603	56,575	1,6247	1,6255	0,34447	25,899	1,491	2,793
6	103	62,864	62,843	1,4771	1,4776	0,37364	24,639	1,647	2,669
7	200	66,378	66,354	1,4071	1,4076	0,30998	30,280	1,091	2,069
8	112	67,961	67,932	1,3782	1,3787	0,39906	23,736	1,775	2,585
9	201	69,100	69,070	1,3582	1,3588	0,40643	23,464	1,816	2,577
прекурсор ZnCl₂									
1	100	31,770	31,745	2,8143	2,8165	0,26391	30,948	1,044	4,050
2	002	34,422	34,401	2,6033	2,6048	0,27018	30,438	1,079	3,808
3	101	36,253	36,233	2,4759	2,4772	0,29678	27,852	1,289	3,958
4	102	47,539	47,526	1,9111	1,9116	0,32607	26,325	1,443	3,231
5	110	56,603	56,573	1,6247	1,6255	0,34807	25,631	1,522	2,822
6	103	62,864	62,838	1,4771	1,4777	0,38119	24,150	1,715	2,723
7	200	66,378	66,344	1,4071	1,4078	0,29704	31,597	1,002	1,983
8	112	67,961	67,922	1,3782	1,3789	0,36887	25,678	1,517	2,390
9	201	69,100	69,057	1,3582	1,3590	0,35513	26,852	1,387	2,252

Порівняння даних отриманих рентгенограм (табл. 1) зі стандартними (JCPDS 36-1451) показують, що для обох досліджуваних зразків зсуви положення дифракційних піків дуже малі.

Аналіз отриманих значень міжплощинної відстані (d_{hkl}) для різних кристалографічних площин (табл. 1) показує, що для обох синтезованих зразків ZnO розрахункові та стандартні значення d_{hkl} відрізняються незначно. Невелика різниця може бути пов'язана з деформацією в кристалах.

Встановлено, що розрахункові розміри кристалітів обох синтезованих зразків ZnO знаходяться у нанорозмірному діапазоні (табл. 1). Передбачається, що розмір кристаліту є розміром когерентно дифрагуючого домену і не обов'язково збігається з розміром частинок.

Визначено, що щільність дислокацій досліджуваних зразків ZnO дуже мала (табл. 1). Найменші значення щільності дислокацій, а також мікродеформації кристалічних решіток спостерігаються для піків з високою інтенсивністю зразка ZnO, синтезованого з прекурсору Zn(CH₃COO)₂·2H₂O. Зміна значень цього показника для різних кристалографічних площин пов'язана з анізотропією зростання кристалів.

Для оцінки якості отриманих нанокристалічних матеріалів необхідно визначити параметри кристалічної решітки зразків ZnO. В гексагональній структурі ZnO параметри решітки можна оцінити за допомогою рівняння, яке пов'язує міжплощинну відстань (d_{hkl}) з константами решітки a , c та індексами Міллера h , k , l (5):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}. \quad (5)$$

Розрахункові параметри решітки досліджуваних зразків ZnO, синтезованих із різних прекурсорів, у порівнянні зі стандартними даними елементарної комірки (JCPDS 36-1451), середні розміри кристалітів та кристалічність наведені у табл. 2.

Середні розміри кристалітів (табл. 2) синтезованих зразків ZnO, розраховані за методом Шеррера, можна розглядати як нижню межу розміру частинок, оскільки частинки часто являють собою скупчення великої кількості кристалітів. Використання обох прекурсорів дозволяє отримати наночастинки ZnO із середнім розміром кристалітів близько 28 нм.

Розраховані константи решітки (табл. 2) кристалітів ZnO, синтезованих із обох прекурсорів, мають невеликі відхилення і добре узгоджуються зі стандартними звітними даними (JCPDS 36-1451). Найближчий до еталону об'єм елементарної комірки $V = 47,703 \text{ \AA}^3$ відповідає зразку, синтезованому із Zn(CH₃COO)₂·2H₂O. Розрахункова довжина зв'язку Zn–O в елементарній комірці досліджуваних зразків

становить 1,9789 Å і 1,9792 Å для прекурсорів $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ і $ZnCl_2$ відповідно.

Найбільша різниця між досліджуваними зразками спостерігається у кристалічності (табл. 2), яку визначали за відношенням площі кристалічних областей до сумарної площі аморфних та кристалічних областей на рентгенограмах. Порошок ZnO , синтезований із прекурсором $ZnCl_2$, показує на 7,5% меншу кристалічність, ніж зразок, отриманий із прекурсором $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$.

Таблиця 2

Загальні параметри кристалітів синтезованих зразків ZnO

Зразок	Середній розмір кристалітів, D (нм)	Константи решітки			Об'єм елементарної комірки (Å ³)	Довжина зв'язку Zn–O (Å)	Кристалічність (%)	
		a (Å)	c (Å)	c/a (Å)				
Стандарт (JCPDS 36-1451)	–	3,2488	5,2066	1,6020	47,630	–	–	
Синтезований	з ацетату	28,139	3,2516	5,20996	1,6023	47,703	1,9789	93,02
	з хлориду	27,719	3,2522	5,2096	1,6019	47,717	1,9792	85,51

Висновки

У роботі синтезовано наночастинки ZnO з двох різних прекурсорів ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ та $ZnCl_2$) методом прямого осадження за однакових умов. Результати рентгеноструктурного аналізу отриманих зразків показують, що в обох випадках наночастинки ZnO сформувалися в гексагональній структурі вюрциту із середнім розміром кристалітів 28 нм. Визначення залежності розрахованих структурних параметрів синтезованих кристалічних матеріалів від типу досліджуваних прекурсорів показує, що використання прекурсором $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ дозволяє отримати вільні від домішок наночастинки ZnO з більш високою кристалічністю, ніж у випадку $ZnCl_2$, за обраних умов синтезу. Даний метод синтезу представляє інтерес для подальших досліджень застосування отриманих наночастинок ZnO в технологіях опорядження текстильних матеріалів.

Література

- Chand P., Gaur A., Kumar A., et al. Effect of NaOH molar concentration on optical and ferroelectric properties of ZnO nanostructures. *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 356, p. 438. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.107>
- Jyoti M., Vijay D., Radha S. To study the role temperature and sodium hydroxide concentration in synthesis Zinc Oxide. *IJSRP*, 2013, 3, 11, pp. 1-4.
- Narayanan G.N., Ganesh R.S., Karthigeyan A. Effect of annealing temperature on structural, optical and electrical properties of hydrothermal assisted zinc oxide nanorods. *Thin Solid Films*, 2016, 598, pp. 39-45. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.11.071>
- Zhang Y.L., Yang Y., Zhao J.H., et al. Preparation of ZnO nanoparticles by a surfactant-assisted complex sol-gel method using zinc nitrate. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2009, 51, pp. 198-203.
- Bera A., Basak D. Effect of Surface Capping with Poly (vinyl alcohol) on the Photocarrier Relaxation of ZnO Nanowires. *ACS Appl. Mat. Interfaces*, 2009, 1, 9, pp. 2066-2070. DOI: <https://doi.org/10.1021/am900422y>
- Podporska-Carroll J., Myles A., Quilty B., et al. Antibacterial properties of F-doped ZnO visible light photocatalyst. *J Hazard Mater*, 2017, 324 (Pt A), pp. 39-47. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2015.12.038](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.038)
- Bagabas A., Alshammari A., Aboud M.F.A., et al. Room-temperature synthesis of zinc oxide nanoparticles in different media and their application in cyanide photodegradation. *Nanoscale Res. Lett.*, 2013, 8, p. 516.
- Sirelkhatim A., Mahmud S., Seeni A., et al. Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism. *Nano-Micro Lett.*, 2015, 7, 3, pp. 219-242. DOI: [10.1007/s40820-015-0040-x](https://doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x)
- Zhang L., Ding Y., Povey M., York D. ZnO nanofluids – A potential antibacterial agent. *Prog. Nat. Sci.*, 2008, 18, 8, pp. 939-944. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.01.026>
- Talebian N., Amininezhad S.M., Doudi M. Controllable synthesis of ZnO nanoparticles and their morphology-dependent antibacterial and optical properties. *Journal of Photoch. and Photobio. B: Biology*, 2013, 120, pp. 66-73. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2013.01.004>
- Asauliyuk T.S. Synthesis and structural characterization of ZnO nanoparticles / T.S. Asauliyuk, Yu.G. Saribeykova, O.Ya. Semeshko, I.M. Kulish // *Herald of Khmelnytskyi National University. Technical sciences.* – 2022. – № 4(311). – P. 35-41. DOI: [10.31891/2307-5732-2022-311-4-35-41](https://doi.org/10.31891/2307-5732-2022-311-4-35-41)