

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 548.33+548.232

**Блинов Андрей Владимирович, Герасимов Антон Валерьевич,
Соловьева Светлана Николаевна, Барабанов Павел Викторович,
Гандембул Артем Игоревич, Снежкова Юлия Юрьевна**

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОЛИМОРФНЫХ
АГЛОМЕРАТОВ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА ЦИНКА**

В работе представлены результаты синтеза наночастиц оксида цинка золь-гель методом. Исследование синтезированных наночастиц с помощью рентгенофазового анализа показало, что образец имеет структуру вюрцита, со средним размером кристаллитов 17 нм. Средний гидродинамический радиус частиц, определенный при помощи Photocor Complex, составил 70 нм. Снимки, полученные с помощью растрового электронного микроскопа, позволяют утверждать, что синтезированные наночастицы оксида цинка образуют полиморфные наноразмерные агломераты.

Ключевые слова: наночастицы, оксид цинка, агломераты, средний гидродинамический радиус, рентгенофазовый анализ (РФА).

**Andrew Blinov, Anton Gerasimov, Svetlana Solovieva, Pavel Barabanov,
Artem Gandembul, Julia Snezhkova**

**SYNTHESIS AND STUDY OF MORPHOLOGY OF POLYMORPHIC AGLOMERATES
OF NANOSCALE ZINC OXIDE**

The paper presents results of the synthesis of zinc oxide nanoparticles. The study of nanoparticles with the help of XRD showed that the samples have a wurtzite structure with an average crystallite size of 17 nm. The average hydrodynamic radius of the particles, studied with the help of Photocor Complex, was 70 nm. The images obtained with the scanning electron microscope make it possible to state polymorphous nano-sized agglomerates of zinc oxide nanoparticles were synthesized.

Key words: nanoparticles, zinc oxide, agglomerates, average hydrodynamic radius, X-ray diffraction (XRD).

Введение / Introduction. Все чаще можно встретить множество исследований, посвященных получению наноструктурированных материалов на основе оксида цинка [1–3]. Относительно низкая цена, короткое время люминесценции, длина волн излучения (550 нм) способствуют эффективному использованию ZnO в порошковых лазерах, в некоторых устройствах микроэлектроники, например, в униполярных транзисторах и светодиодах [4].

Наноструктуры на основе оксида цинка вызывают большой интерес с точки зрения их полиморфизма. Наноструктуры оксида цинка различной формы могут использоваться при создании фотоэлектрических преобразователей [5], солнечных батарей [6], газовых сенсоров [7], пьезоэлектрических устройств [8]. Трехмерные структуры оксида цинка, полученные по методикам, описанным в работе [9], представляют собой полые микросферы и цветочноподобные формы ZnO [10]. Интересно отметить, что цветочноподобные формы ZnO состоят из массивов наностержней и нанолистов. 3D наноцветки ZnO используют в качестве газовых датчиков [11], которые при комнатной температуре обладают высокой чувствительностью, поскольку обладают высокой удельной поверхностью. Кроме этого, наноцветки ZnO были применены в медицине в качестве тканевого инженерного материала [12].

Всем этим и объясняются исследования, проведенные в рамках данной работы с целью обнаружения и анализа многообразия полиморфных структур, формируемых наноразмерным оксидом цинка.

Материалы и методы / Materials and methods. При синтезе наночастиц оксида цинка использовались реактивы класса чистоты (х.ч.). Методика синтеза представлена ниже.

На первом этапе готовили раствор сернокислого цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ концентрацией 0,015 М. На втором этапе – раствор натрия двууглекислого концентрации 0,04 М.

Затем, раствор гидрокарбоната натрия по каплям добавляли к раствору сульфата цинка при постоянном перешивании на магнитной мешалке. Происходило помутнение раствора, с последующим выпадением осадка гидроксида цинка.

На следующем этапе осуществляли трехкратное промывание отделенного осадка дистиллированной водой. После промывания полученный осадок просушивали при 80 °С в течение 3 часов в сушильном шкафу. Полученный образец наноразмерного оксида цинка прокаливали в муфельной печи при 350 °С в течение 3 часов. В результате получили порошок белого цвета.

Полученный образец был исследован с помощью рентгеновского дифрактометра Empyrean серия 2 с целью определения фазового состава и кристаллографических характеристик. Для определения среднего гидродинамического радиуса полученные наночастицы ZnO исследовались на спектрофотометре Photocor Complex. Особое внимание уделялось форме полученных частиц, исследование которой проводилось при помощи растрового электронного микроскопа Tescan Mira 3.

Результаты и обсуждение / Results and discussion. Для определения структуры и фазового состава полученный порошкообразный образец оксида цинка был исследован при помощи рентгенофазового анализа. В результате была получена дифрактограмма, представленная на рис. 1.

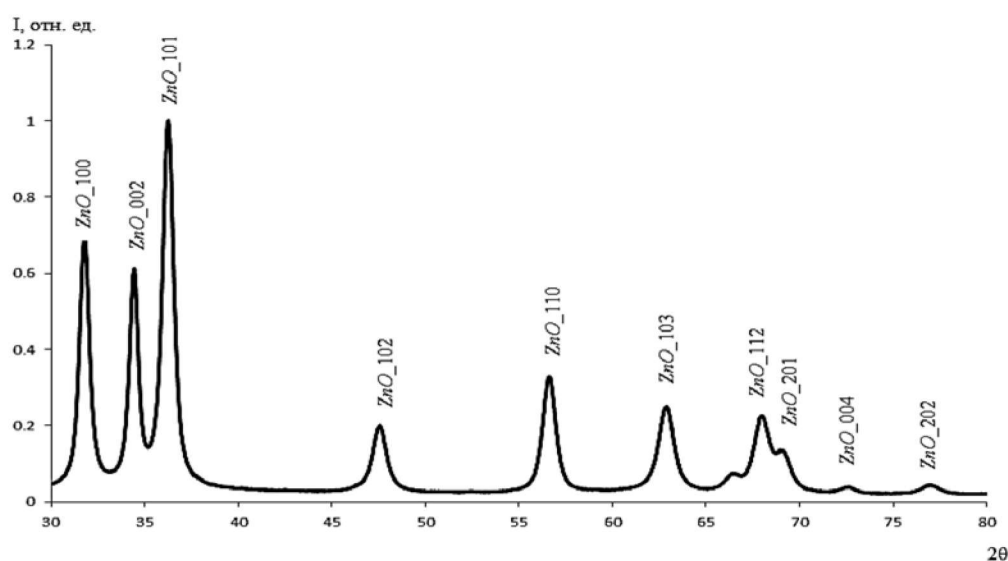


Рис. 1. Дифрактограмма образца оксида цинка

Полученная дифрактограмма была расшифрована при помощи базы данных [13]. В результате проведенной работы можно сделать вывод о том, что на дифрактограмме присутствуют все пики, характерные для оксида цинка в структуре типа вюрцита. Более того, интенсивность основных пиков позволяет утверждать, что полученный образец оксида цинка представляет собой наноразмерные образования с «хорошей» кристаллической структурой. С помощью программного обеспечения рентгеновского дифрактометра Empyrean 2 были получены систематизированные данные об исследуемом образце.

Таблица

Соответствующие параметры ZnO

Relevant parameters of ZnO	
Structure and profile data:	
Formula sum:	Zn _{2.00} O _{2.00}
Formula mass / g / mol:	162.75588
Density (calculated) / g/cm ³	5.6683
F(000):	76.0000
Weight fraction / %:	100.000000
Space group (No.):	P 63 m c (186)
Lattice parameters:	
a / Å:	3.2507(2)
b / Å:	3.2507(2)
c / Å:	5.2096(3)
Alpha / °:	90
beta / °:	90
gamma / °:	120
V / 106 pm ³	47.67340
Crystallite (rms) Strain / %:	0.414
Crystallite Size / Å:	167.3

Согласно данным таблицы удалось синтезировать оксид цинка без побочных продуктов. По данным рентгенофазового анализа, средний размер кристаллитов составил 16,73 нм.

На следующем этапе часть образца была редиспергирована в воде, после чего было проведено измерение среднего гидродинамического радиуса, результаты которого представлены на рис. 2.

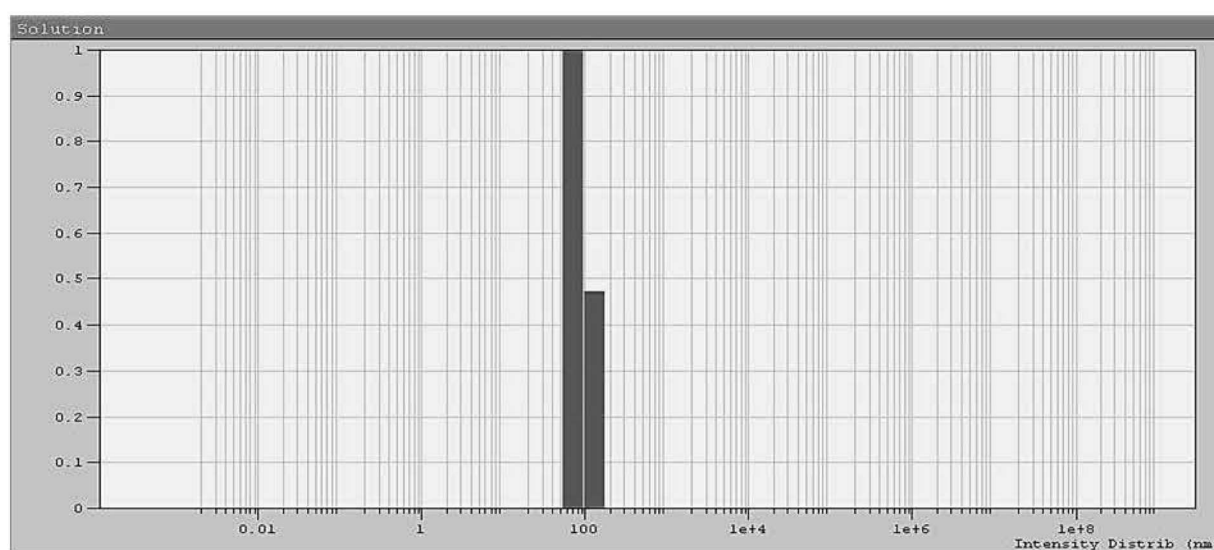


Рис. 2. Гистограмма распределения гидродинамических радиусов наночастиц оксида цинка

Проанализировав рис. 2, можно утверждать, что большая часть полученных наночастиц имеет гидродинамический радиус порядка 70 нм.

Полученный образец оксида цинка исследовали с помощью растровой электронной микроскопии. Результаты исследования представлены на рис. 3–7.

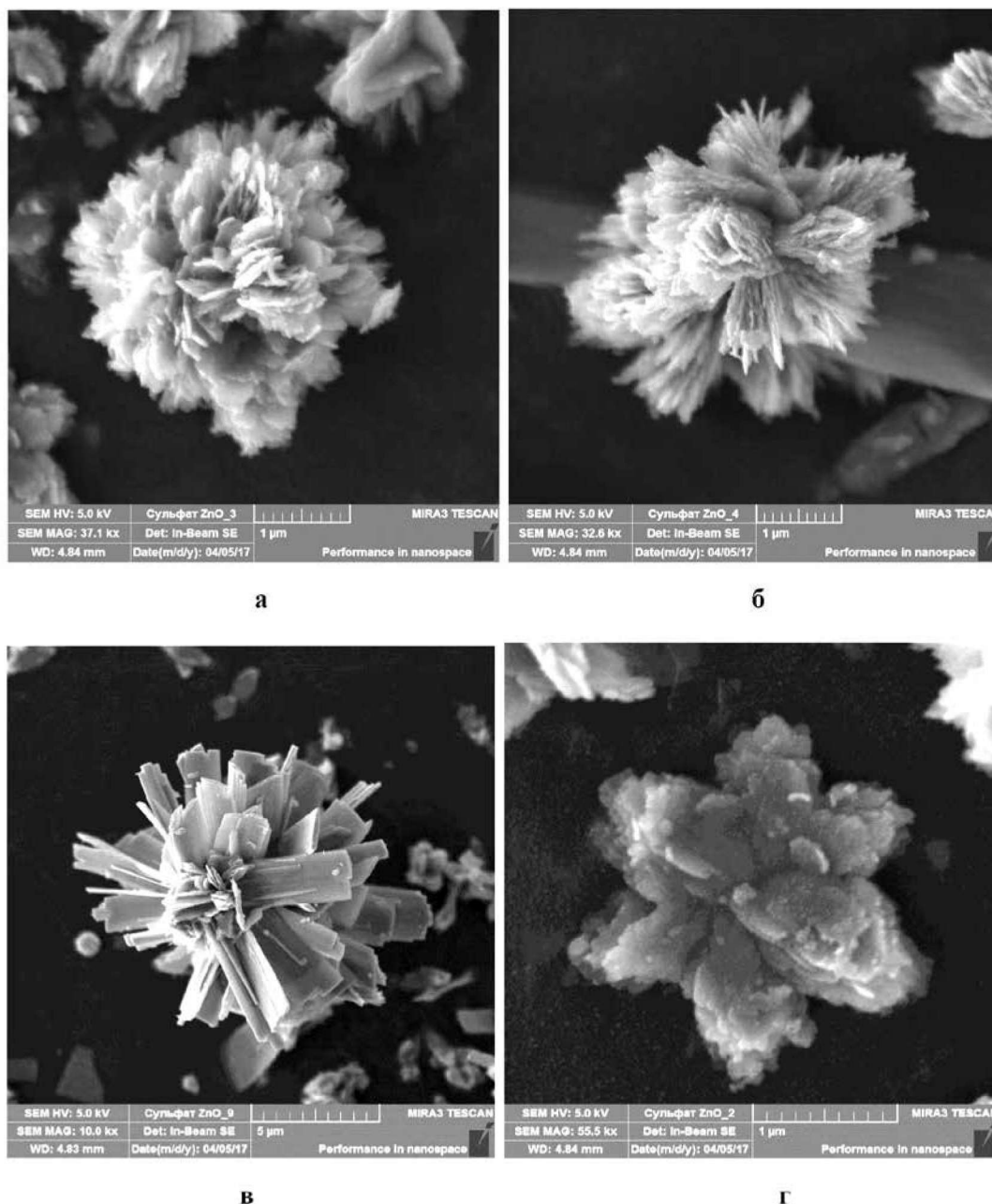


Рис.3. Микрофотографии образца оксида цинка

Анализ рис. 3 показал наличие в образце оксида цинка различных структур, обладающих неправильной формой, стремящейся либо к сферической (а, б, в), либо к шестиугольной звездообразной (г), представляющих собой агрегаты различного строения и уровня, образованные пластинчатыми «чешуйчатыми» кристаллитами, представленными на рис. 4.

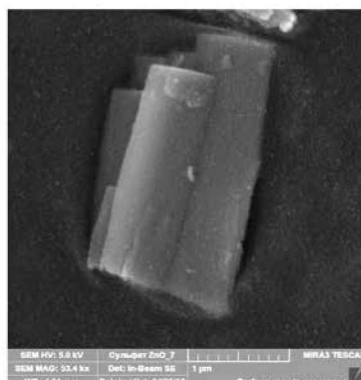


Рис. 4. Микрофотография пластинчатого кристаллита оксида цинка

На рис. 5 (а, б, в) представлены сферические образования оксида цинка, обнаруженные в образце, синтезированном по вышеописанной методике. Анализ рис. 5 показал, что сферы оксида цинка представляют собой агрегаты, образованные элементарными кристаллитами различной формы и размеров. Так, сфероид, представленный на рис. 5а, образован пластинчатыми кристаллитами, на 5б – кубическими, либо тетрагональными, на рис. 5в – сферическими диаметром около 30–50 нм (г).

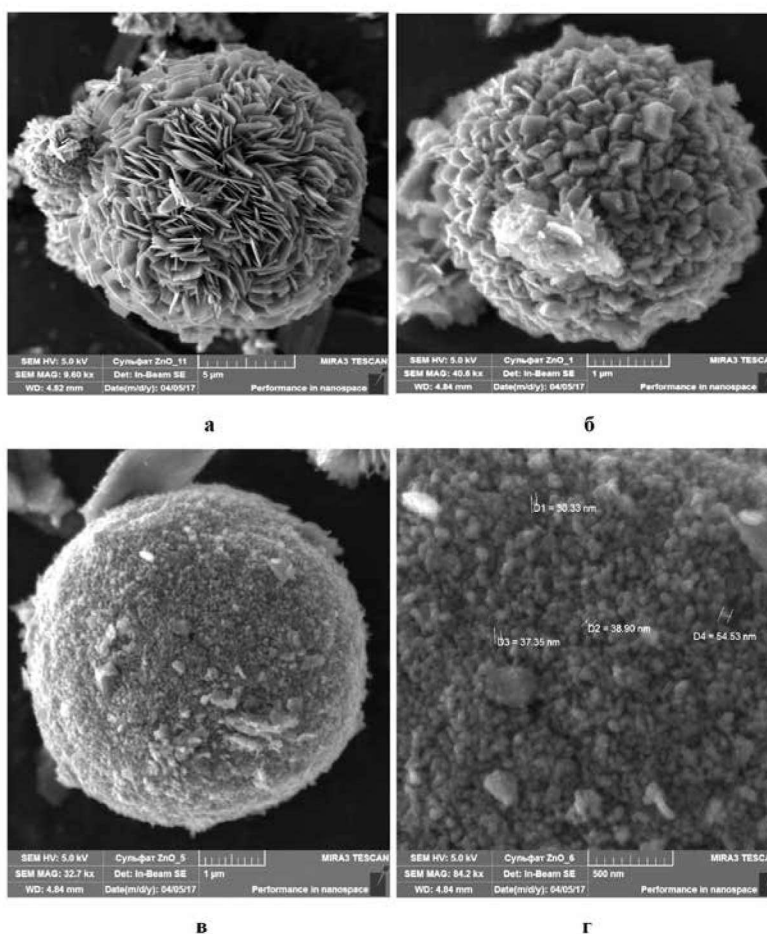


Рис. 5. Микрофотография образца оксида цинка:

а, б, в – сферические агрегаты оксида цинка, г – элементарные сферические кристаллиты оксида цинка

Также в исследуемом образце были обнаружены агрегаты более высокого порядка, представленные на рис. 6.

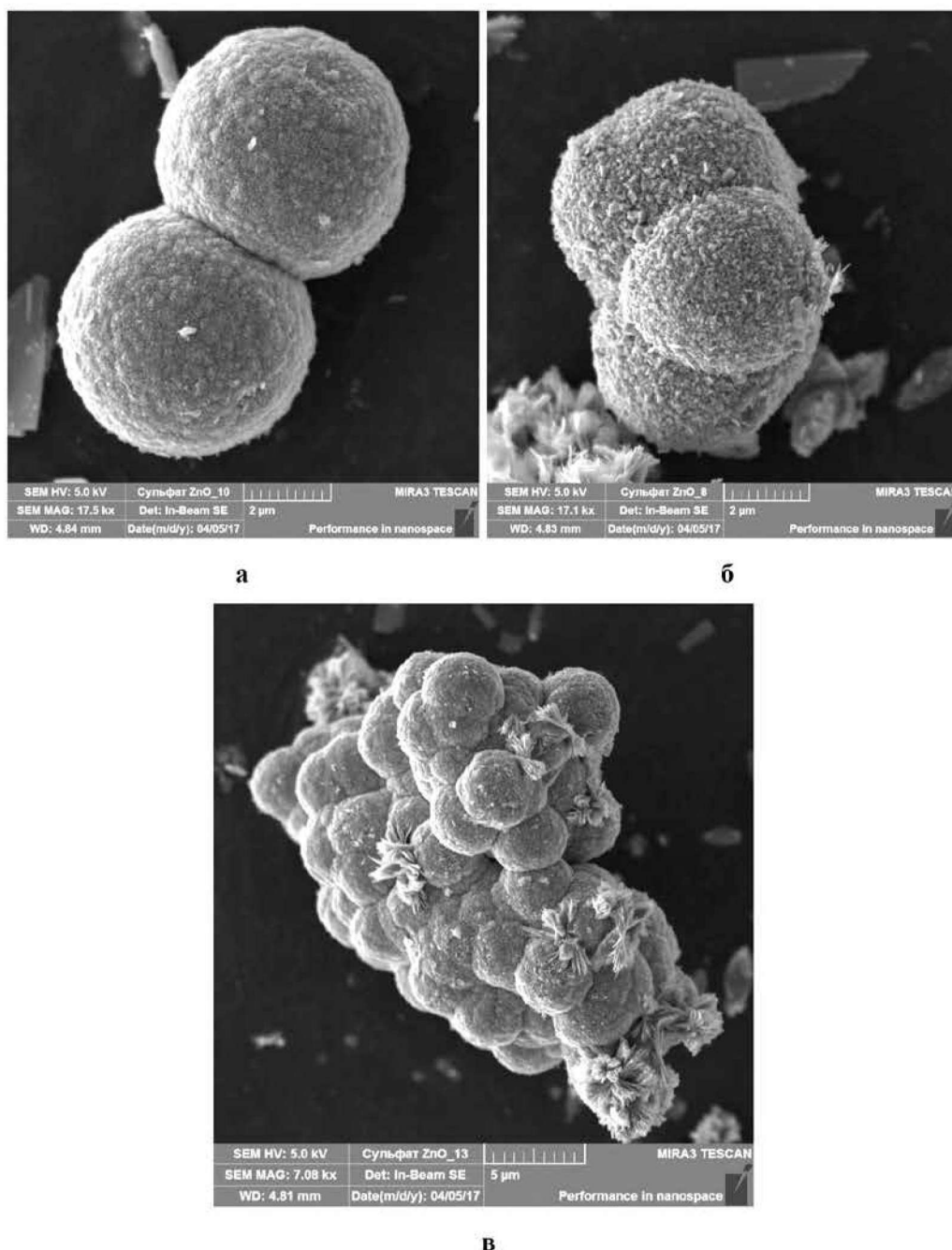


Рис. 6. Микрофотография сферических агрегатов оксида цинка

Было обнаружено, что сферы оксида цинка образуют би-, три- и полиядерные агрегаты – гроздеобразной формы. В образце оксида цинка также были обнаружены агрегаты, обладающие более высокой степенью поликристалличности, чем представленные выше, образованные несколькими элементарными кристаллитами различной формы, один из таких агрегатов представлен на рис. 7.

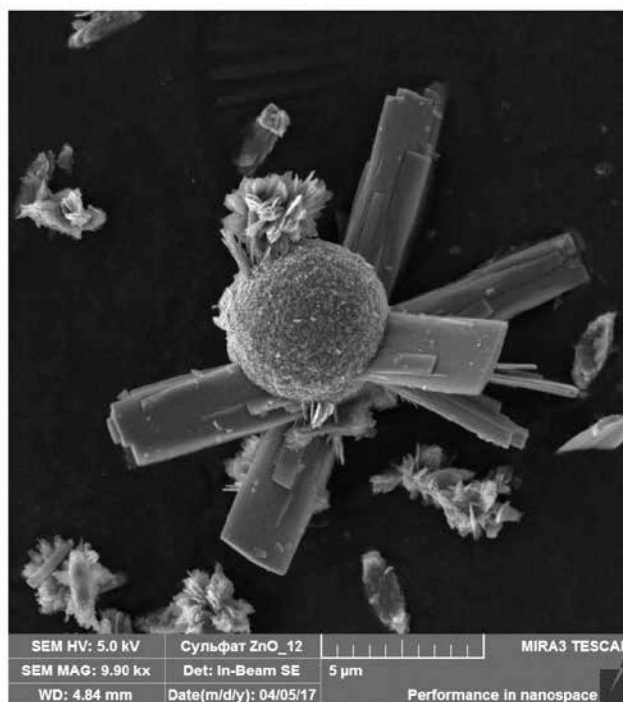


Рис. 7. Микрофотография сложного агрегата оксида цинка

Закключение / Conclusion. Таким образом анализ полученных данных показал, что наноразмерный оксид цинка, синтезированный по методике, представленной выше, содержит большое количество разнообразных агломератов, различной формы и размеров. Можно сделать вывод, что условия синтеза являются термодинамически выгодными для всех модификаций ZnO. Также важным результатом работы является то, что побочных продуктов в ходе синтеза получено не было, а значит наночастицы оксида цинка, полученные по данной методике, могут найти применение при создании электронных устройств. В связи с этим возникает необходимость проведения оптимизации процесса синтеза с целью получения частиц определенной формы.

ЛИТЕРАТУРА И ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСЫ

1. Özgür Ü. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu // Journal of Applied Physics. 2005. Vol. 98. Issue 4. P. 41301-1 – 41301-103.
2. Синтез и исследование структурно-механических свойств гелей ZnO / А. В. Блинов, В. А. Кравцов, А. В. Серов, А. А. Кравцов, Е. В. Момот // Перспективные материалы. 2016. № 11. С. 70–76.
3. Влияние температурной обработки на структуру и состав наноразмерного ZnO, полученного золь-гель методом / А. В. Блинов, А. А. Кравцов, М. А. Ясная, А. Ю. Русанов, Е. В. Момот // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, 2015. № 7. С. 123–129.
4. Sufeng W. Annealing effect on the photoluminescence properties of ZnO nanorod array prepared by PLD-assistant wet chemical method / W. Sufeng, L. Jianshe, W. Hua // Material characterization. 2010. Vol. 61. P. 1239–1244.
5. Flexible dye-sensitized solar cell based on vertical ZnO nanowire arrays / S. Chu, D. Li, P.-C. Chang, J. G. Jia // Nanoscale Res. Lett. 2011. Vol. 6. P. 32–38.
6. Kim S.-W. ZnO Nanowires with high aspect ratios grown by metalorganic chemical vapor deposition using gold nanoparticles / S.-W. Kim, Sh. Fujita // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86, issue 15. P. 153119-1–153119-7.
7. Pan Z. W. Nanobelts of semiconducting oxides / Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang // Science. 2001. Vol. 291. P. 1947–1949.

8. ZnO nanowire transistors / J. Goldberger, D. J. Sirbulu, M. Law, P. Yang // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. Issue 1. P. 9–14.
9. Liu B., Zeng H. C. Fabrication of ZnO «Dandelions» via a Modified Kirkendall Process // Journal of the American Chemical Society. 2004. Vol. 126. P. 16744–16746.
10. Wahab R., Kim Y. S., Shin H. S. Synthesis, Characterization and Effect of pH Variation on Zinc Oxide Nanostructures // Materials Transactions. 2009. Vol. 50. № 8. P. 2092–2097.
11. Zinc oxide nanoflowers make new blood vessels / A. K. Barui, V. Veeriah, S. Mukherjee, J. Manna, A. K. Patel, S. Patra, K. Pal, S. Murali, R. K. Rana, S. Chatterjee, C. R. Patra // Nanoscale. 2012. Vol. 4. P. 7861–7869.
12. Large-scale synthesis of flowerlike ZnO nanostructure by a simple chemical solution route and its gas-sensing property / J. R. Huang, Y. J. Wu, C. P. Gu, M. H. Zhai, K. Yu, M. Yang, J. H. // Sensors and Actuators B. 2010. Vol. 146. P. 206–212.
13. <http://database.iem.ac.ru/mincryst>.

LITERATURE AND INTERNET RESOURCES

1. Özgür, Ü. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu // Journal of Applied Physics. 2005. Vol. 98. Issue 4. P. 41301-1 – 41301-103.
2. Blinov A. V. Sintez i issledovanie strukturno mekhanicheskikh svoystv gelei ZnO (Synthesis and study of structural mechanical properties of ZnO gels) / A. V. Blinov, V. A. Kravtsov, A. V. Serov, A. A. Kravtsov, E. V. Momot // Perspektivnye materialy. 2016. № 11. Pp. 70–76.
3. Blinov A. V. Vliyaniye temperaturnoi obrabotki na strukturu i sostav nanorazmernogo ZnO, poluchennogo zol'-gel' metodom (The influence of heat treatment on the structure and composition of nanosized ZnO obtained by the Sol-gel method) / A. V. Blinov, A. A. Kravtsov, M. A. Yasnaya, A. Yu. Rusanov, E. V. Momot // Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. 2015. № 7. Pp. 123–129.
4. Sufeng W., Jianshe L., Hua W. Annealing effect on the photoluminescence properties of ZnO nanorod array prepared by PLD-assisted wet chemical method // Material characterization. 2010. Vol. 61. Pp. 1239–1244.
5. Flexible dye-sensitized solar cell based on vertical ZnO nanowire arrays / S. Chu, D. Li, P.-C. Chang, J. G. Jia // Nanoscale Res. Lett. 2011. Vol. 6. Pp. 32–38.
6. Kim S.-W., Fujita Sh. ZnO Nanowires with high aspect ratios grown by metalorganic chemical vapor deposition using gold nanoparticles // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. Issue 15. Pp. 153119-1 – 153119-7.
7. Pan Z. W., Dai Z. R., Wang Z. L. Nanobelts of semiconducting oxides // Science. 2001. –Vol. 291. P. 1947–1949.
8. ZnO nanowire transistors / J. Goldberger, D. J. Sirbulu, M. Law, P. Yang // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. Issue 1. Pp. 9–14.
9. Liu B., Zeng H. C. Fabrication of ZnO «Dandelions» via a Modified Kirkendall Process // Journal of the American Chemical Society. 2004. V. 126. Pp. 16744–16746.
10. Wahab R., Kim Y. S., Shin H. S. Synthesis, Characterization and Effect of pH Variation on Zinc Oxide Nanostructures // Materials Transactions. 2009. V. 50. № 8. Pp. 2092–2097.
11. Barui A. K. Zinc oxide nanoflowers make new blood vessels / A. K. Barui, V. Veeriah, S. Mukherjee, J. Manna, A. K. Patel, S. Patra, K. Pal, S. Murali, R. K. Rana, S. Chatterjee, C. R. Patra // Nanoscale. 2012. V. 4. Pp. 7861–7869.
12. Huang J. R. Large-scale synthesis of flowerlike ZnO nanostructure by a simple chemical solution route and its gas-sensing property / J. R. Huang, Y. J. Wu, C. P. Gu, M. H. Zhai, K. Yu, M. Yang, J. H. Liu // Sensors and Actuators B. 2010. V. 146. Pp. 206–212.
13. Kristallograficheskaya i kristallokhimicheskaya Baza dannykh dlya mineralov i ikh strukturnykh analogov [Elektronnyi resurs]. URL: <http://database.iem.ac.ru/mincryst>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Блинов Андрей Владимирович, ассистент кафедры технологии наноматериалов Инженерного института СКФУ; г. Ставрополь, проспект Кулакова 2, корпус № 17. E-mail: a.blinov@mail.ru

Герасимов Антон Валерьевич, студент 1 курса магистратуры; кафедра технологии наноматериалов Инженерного института СКФУ; г. Ставрополь, проспект Кулакова 2, корпус № 17. E-mail: anton016@mail.ru

Соловьева Светлана Николаевна, кандидат химических наук; доцент кафедры технологии наноматериалов Инженерного института СКФУ; г. Ставрополь, проспект Кулакова 2, корпус № 17. E-mail: solo1603@mail.ru

Барабанов Павел Викторович, студент 1 курса магистратуры; кафедра технологии наноматериалов Инженерного института СКФУ; г. Ставрополь, проспект Кулакова 2, корпус № 17. E-mail: ksenokrat@gmail.com

Гандембул Артем Игоревич, студент 3 курса бакалавриата; кафедра технологии наноматериалов Инженерного института СКФУ; г. Ставрополь, проспект Кулакова 2, корпус № 17. E-mail: ar.gandembul@yandex.ru
Снежкова Юлия Юрьевна, студент 3 курса бакалавриата; кафедра технологии наноматериалов Инженерного института СКФУ; г. Ставрополь, проспект Кулакова 2, корпус № 17. E-mail: ylka.5@yandex.ru

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Blinov Andrew Vladimirovich, assistant of the Department of technology of nanomaterials Engineering Institute NCFU, Stavropol, Kulakov Avenue, 2, building № 17. E-mail: a.blinov@mail.ru
Gerasimov Anton Valerievich, student 1 year master student; Department of technology of nanomaterials Engineering Institute NCFU, Stavropol, Kulakov Avenue, 2, building № 17. E-mail: anton016@mail.ru
Solovieva Svetlana Nikolaevna, candidate of chemical Sciences, Professor of the Department of technology of nanomaterials Engineering Institute NCFU, Stavropol, Kulakov Avenue, 2, building № 17. E-mail: solo1603@mail.ru
Barabanov Pavel Viktorovich, student 1 year master student; Department of technology of nanomaterials Engineering Institute NCFU, Stavropol, Kulakov Avenue, 2, building № 17. E-mail: ksenokrat@gmail.com
Gandembul Artem Igorevich, student of 3rd year undergraduate; Department of technology of nanomaterials Engineering Institute NCFU, Stavropol, Kulakov Avenue, 2, building № 17. E-mail: ar.gandembul@yandex.ru
Snezhkova Julia Jurievna, student of 3rd year undergraduate; Department of technology of nanomaterials Engineering Institute NCFU, Stavropol, Kulakov Avenue, 2, building № 17. E-mail: ylka.5@yandex.ru