

## ТЕХНОЛОГІЯ ЛЕГКОЇ І ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

УДК 677.027.625

<https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2021.4.12>

Т.С. АСАУЛЮК

Херсонський національний технічний університет  
ORCID: 0000-0001-5961-6895

О.Я. СЕМЕШКО

Херсонський національний технічний університет  
ORCID: 0000-0002-8309-5273

Ю.Г. САРИБЕКОВА

Херсонський національний технічний університет  
ORCID: 0000-0001-6430-6509

Н.С. СКАЛОЗУБОВА

Херсонський національний технічний університет  
ORCID: 0000-0001-5961-6895

### ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ УМОВ СИНТЕЗУ НА ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ ФОРМ ОКСИДУ ЦИНКУ

У роботі представлені результати синтезу високодисперсних форм оксиду цинку методом прямого осадження у водному середовищі, а також дослідження впливу прекурсорів (ацетат цинку –  $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ , хлорид цинку –  $ZnCl_2$ , гідроксид натрію –  $NaOH$ ) і термолізу на оптико-спектральні властивості отриманого матеріалу.

На основі результатів абсорбційної спектроскопії в УФ-видимому діапазоні доведено, що всі отримані зразки є оксидом цинку модифікації в'юрцит. Характер піків в області 375 і 370 нм на спектрах поглинання зразків  $ZnO$ , синтезованих з ацетату і хлориду цинку відповідно, а потім висушених при 60°C, свідчить про нанорозмірний діапазон і монодисперсний характер розподілу частинок. Термообробка досліджуваних зразків  $ZnO$  при 300°C призводить до зсуву максимумів поглинання в червону зону до 382 і 376 нм, обумовленому можливою агрегацією частинок.

Графічне визначення оптичної ширини забороненої зони синтезованих напівпровідникових кристалів  $ZnO$  за експериментальними залежностями  $(\alpha h\nu)^2$  показує менші значення  $E_g$  (2,8 і 2,75 eV), ніж у об'ємного  $ZnO$  ( $\approx 3,37$  eV). Встановлено, що найбільш низька величина оптичної ширини забороненої зони спостерігається у зразків  $ZnO$  після термообробки, що корелює зі збільшенням розміру кристалітів, в результаті чого відбувається зсув краю поглинання в область більш низьких енергій (2 і 2,4 eV). Даний червоний зсув можна пояснити також формуванням власних дефектів кристалічної решітки.

Отримані результати мають практичне значення для наступних досліджень, спрямованих на отримання високодисперсних форм  $ZnO$  з контрольованими розмірами і морфологією з метою застосування в технологіях опорядження текстильних матеріалів.

Ключові слова: оксид цинку, наночастинки, оптико-спектральні властивості, УФ-видима абсорбційна спектроскопія, оптична ширина забороненої зони.

Т.С. АСАУЛЮК

Херсонський національний технічний університет  
ORCID: 0000-0001-5961-6895

О.Я. СЕМЕШКО

Херсонський національний технічний університет  
ORCID: 0000-0002-8309-5273

Ю.Г. САРИБЕКОВА

Херсонський національний технічний університет  
ORCID: 0000-0001-6430-6509

Н.С. СКАЛОЗУБОВА

Херсонський національний технічний університет  
ORCID: 0000-0001-5961-6895

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВИСОКОДИСПЕРСНЫХ ФОРМ ОКСИДА ЦИНКА

*В работе представлены результаты синтеза высокодисперсных форм оксида цинка методом прямого осаждения в водной среде, а также исследования влияния прекурсоров (ацетат цинка –  $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ , хлорид цинка –  $ZnCl_2$ , гидроксид натрия –  $NaOH$ ) и термоллиза на оптико-спектральные свойства полученного материала.*

*На основании результатов абсорбционной спектроскопии в УФ-видимом диапазоне доказано, что все полученные образцы являются оксидом цинка модификации вюрцит. Характер пиков в области 375 и 370 нм на спектрах поглощения образцов  $ZnO$ , синтезированных из ацетата и хлорида цинка соответственно, а затем высушенных при  $60^\circ C$ , свидетельствует о наноразмерном диапазоне и монодисперсном распределении частиц. Термообработка исследуемых образцов  $ZnO$  при  $300^\circ C$  приводит к сдвигу максимумов поглощения в красную зону до 382 и 376 нм, обусловленному возможной агрегацией частиц.*

*Графическое определение оптической ширины запрещенной зоны синтезированных полупроводниковых кристаллов  $ZnO$  из экспериментально измеренных зависимостей  $(\alpha h\nu)^2$  показывает меньшие значения  $E_g$  (2,8 и 2,75 эВ), чем у объемного  $ZnO$  ( $\approx 3,37$  эВ). Установлено, что наиболее низкая величина оптической ширины запрещенной зоны наблюдается у образцов  $ZnO$  после термообработки, что коррелирует с увеличением размеров кристаллитов, в результате чего происходит сдвиг края поглощения в область более низких энергий (2 и 2,4 эВ). Наблюдаемый красный сдвиг можно объяснить также формированием собственных дефектов кристаллической решетки.*

*Полученные результаты имеют практическую значимость для последующих исследований, направленных на получение высокодисперсных форм  $ZnO$  с контролируемыми размерами и морфологией с целью применения в технологиях отделки текстильных материалов.*

*Ключевые слова: оксид цинка, наночастички, оптико-спектральные свойства, УФ-видимая абсорбционная спектроскопия, оптическая ширина запрещенной зоны.*

T.S. ASAULYUK

Kherson National Technical University  
ORCID: 0000-0001-5961-6895

O.Ya. SEMESHKO

Kherson National Technical University  
ORCID: 0000-0002-8309-5273

Yu.G. SARIBYEKOVA

Kherson National Technical University  
ORCID: 0000-0001-6430-6509

N.S. SKALOZUBOVA

Kherson National Technical University  
ORCID: 0000-0001-5961-6895

## **STUDY OF THE EFFECT OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE OPTICAL-SPECTRAL PROPERTIES OF HIGHLY DISPersed FORMS OF ZINC OXIDE**

*This work presents the results of the synthesis of highly dispersed forms of zinc oxide by the method of direct precipitation in an aqueous medium, as well as studies of the effect of precursors (zinc acetate –  $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ , zinc chloride –  $ZnCl_2$ , sodium hydroxide –  $NaOH$ ) and thermolysis on the optical-spectral properties received material.*

*Based on the results of absorption spectroscopy in the UV-visible range, it was proved that all the samples obtained are zinc oxide of the wurtzite modification. The nature of the peaks in the region of 375 and 370 nm in the absorption spectra of  $ZnO$  samples synthesized from acetate and zinc chloride, respectively, and then dried at  $60^\circ C$ , indicates the nanoscale range and monodisperse distribution of particles. Heat treatment of the studied  $ZnO$  samples at  $300^\circ C$  leads to a shift in the absorption maxima to the red zone up to 382 and 376 nm, due to the possible agglomeration of particles.*

*The graphical determination of the optical band gap of the synthesized semiconductor  $ZnO$  crystals from the experimentally measured dependences  $(\alpha h\nu)^2$  shows lower values of  $E_g$  (2.8 and 2.75 eV) than that of bulk  $ZnO$  ( $\approx 3.37$  eV). It was found that the lowest optical band gap is observed for  $ZnO$  samples after heat treatment, which correlates with an increase in the crystallite size, as a result of which the absorption edge shifts to the region of lower energies (2 and 2.4 eV). The observed red shift can also be explained by the formation of intrinsic crystal lattice defects.*

*The results obtained are of practical importance for subsequent studies aimed at obtaining highly dispersed forms of  $ZnO$  with controlled dimensions and morphology for use in finishing technologies for textile materials.*

*Key words: zinc oxide, nanoparticles, optical-spectral properties, UV-visible absorption spectroscopy, optical band gap.*

### **Постановка проблеми**

Протягом останніх років інновації в галузі інтелектуальних текстильних матеріалів значно збільшилися. Матеріали, які здатні реагувати і адаптуватися до зовнішніх подразників, можуть застосовуватись в різноманітних сферах, таких як охорона здоров'я, спорт, армія та ін.

Підвищена потреба у волокнистих матеріалах, які мають багатофункціональні властивості, передбачає появу потужних міждисциплінарних підходів. Процеси опорядження із застосуванням наночастинок були одними з перших комерційних застосувань в галузі текстилю. Відношення площі поверхні до об'єму і висока поверхнева енергія наночастинок покращують їх спорідненість з тканинами, що призводить до подовження тривалості ефекту.

На даний час особливу увагу дослідники приділяють мультифункціональним наночастинкам, які можуть поєднувати в собі різні властивості. Напівпровідникові наночастинки вирізняються серед інших завдяки своїм новим оптичним, електричним і механічним властивостям. Широке застосування нанорозмірного оксиду цинку обумовлено такими унікальними фізичними і хімічними властивостями, як поверхневий ефект, квантовий розмірний ефект і макроскопічний квантовий ефект.

Застосування наночастинок напівпровідникового оксиду цинку у текстильній промисловості має перспективи, оскільки дозволяє забезпечити захист від ультрафіолету, антибактеріальну активність, вогнезахисні властивості тканин поряд з біосумісністю і безпечністю для зовнішнього середовища. Актуальність досліджень нових технологій застосування високодисперсних форм оксиду цинку в опорядженні текстилю обумовлена зростаючим попитом на текстильні матеріали з покращеними споживними властивостями і одночасно високими вимогами до екологічної безпечності виробів.

### **Аналіз останніх досліджень і публікацій**

Оксид цинку (ZnO) відноситься до широкого класу напівпровідникових сполук групи A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> і кристалізується у кубічній структурі NaCl, структурі в'юрциту та структурі цинкової обманки. За нормальних умов термодинамічно стабільною є гексагональна структура в'юрциту [1].

В'юрцитоподібний оксид цинку – це прямозонний напівпровідник з шириною забороненої зони ( $E_g \approx 3,37$  eV при 300 K), великою енергією зв'язку екситона (60 meV) поряд з великим коефіцієнтом поглинання, що дозволяє йому проявляти ефективну екситонну люмінесценцію в ближньому УФ-діапазоні навіть при кімнатній температурі і пропускати 80 – 90% світла у видимому діапазоні [2].

Особливу увагу в останні десятиріччя привертають високодисперсні форми ZnO у вигляді наночастинок, стрижнів, плівок.

Нові дослідження функціоналізованих бавовняних волокон, модифікованих наночастинами ZnO, розширили використання бавовняних тканин різного призначення, таких як провідні [3], магнітні [4], фотокаталітичні [5], антимікробні [6], супергідрофобні [7] та вогнезахисні [8] текстильні матеріали.

ZnO чинить певну блокуючу дію на промені з різною довжиною хвилі (ультрафіолетове та інфрачервоне) через високу щільність його вільних електронів та сильно здатність відбивати інфрачервоне випромінювання. Крім того, розмір нанорозмірних частинок ZnO аналогічній довжині хвилі ультрафіолетового світла, що наділяє наночастинки оксиду цинку чудовою здатністю розсіювати ультрафіолетове світло. В даному випадку ультрафіолетові промені розсіюються у всіх напрямках, що ще більше знижує їх інтенсивність.

Більш того, антимікробна активність наночастинок ZnO не залежить від світла, тоді як в інших випадках, наприклад для TiO<sub>2</sub>, потрібне опромінення світлом для досягнення хорошої антибактеріальної активності. Завдяки своїм антимікробним властивостям наночастинок ZnO широко використовуються при обробці тканин, оскільки вони здатні боротись з широким спектром бактерій та грибків [9].

Дослідження показали, що наночастинок ZnO, нанесені на бавовняні тканини, можуть надавати не тільки функціональні властивості, такі як покращення міцності, повітропроникність і поглинання УФ-випромінювання [10], але також здатні сприяти посиленню вогнезахисної дії [11]. Застосування нових екологічно чистих вогнестійких систем для бавовни – важлива проблема текстильної промисловості, особливо захисту споживачів у військовій та авіаційній галузі.

Ці характеристики роблять ZnO дуже привабливим кандидатом для дослідження нових призначень. Однак виробництво ZnO вимагає можливості контролювати морфологічні структури в умовах синтезу, що є однією з найбільших проблем. На цей час відомо безліч різних структур ZnO, таких як квіти, голки, дріт, стрижні, сфери та зірки. Крім морфологічної структури, для деяких застосувань важливо мати можливість керувати енергією забороненої зони (фотокаталіз), розподілом частинок за розмірами та нульовим зарядом (аніонна та катіонна адсорбція).

У літературі описано кілька способів синтезу ZnO з різною морфологією та характеристиками, включаючи хімічне осадження [12], сольотермічний [13], золь-гель процес [14], термічне розкладання [15], мікрохвильове опромінення [16], покриття зануренням [17], покриття центрифугуванням [18], електричне осадження [19] та гідротермальна обробка [20]. Серед цих методів

хімічне осадження є практичним способом недорогого та великомасштабного виробництва нанорозмірного ZnO і, як очікується, призведе до індустріалізації.

На властивості синтезованого ZnO впливає багато факторів, такі як температура процесу, концентрація прекурсорів, рН розчину, час реакції і термообробка. Тому інтерес представляють дослідження, спрямовані на отримання високодисперсних форм ZnO з контрольованими розмірами і морфологією шляхом регулювання умов осадження і термолізу.

**Формулювання мети дослідження**

Метою роботи є синтез високодисперсного ZnO за різних умов з наступним аналізом оптико-спектральних властивостей отриманого матеріалу.

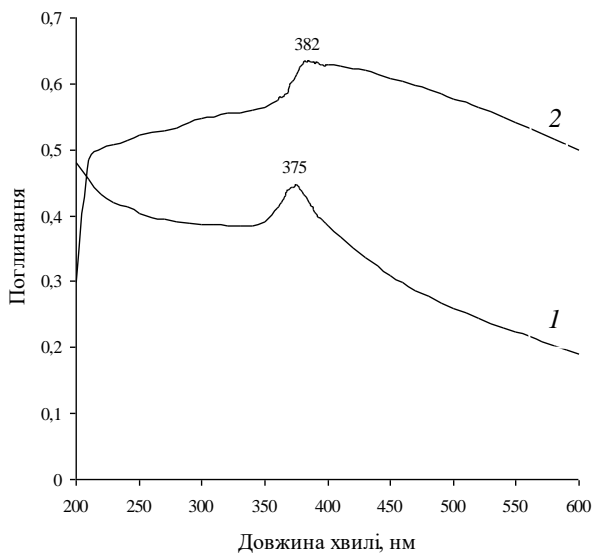
**Викладення основного матеріалу дослідження**

В даній роботі високодисперсні форми оксиду цинку (ZnO) синтезовані методом прямого осадження. В якості прекурсорів використані ацетат цинку ( $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ ) і хлорид цинку ( $ZnCl_2$ ). Синтез частинок ZnO здійснено у водному розчині прекурсорів з додаванням гідроксиду натрію (NaOH) в умовах інтенсивного перемішування при 70°C протягом 2 год. Утворений продукт білого кольору відділяли центрифугуванням, промивали дистильованою водою і етанолом з метою видалення будь-яких домішок або адсорбованих іонів. Отриманий осад висушений у сушильній шафі при 60°C і підданий ретельному механічному перетиранню. Після цього здійснено термічну обробку частини висушеного порошку при 300°C протягом 2 год.

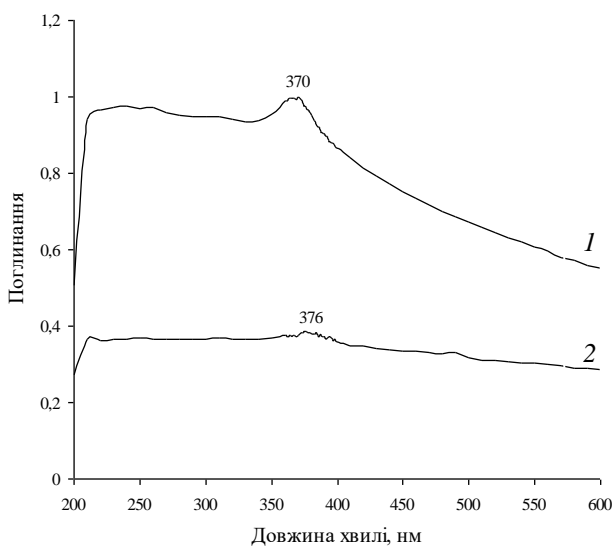
Розмір наночастинок відіграє важливу роль у зміні всіх властивостей матеріалів. Нанорозмірний ZnO має оптикоелектронні властивості, спостерігається зсув смуги поглинання у короткохвильову область, збільшення ширини забороненої зони та інтенсивна люмінесценція в УФ-області [21].

Для дослідження оптико-спектральних властивостей деяких нанорозмірних частинок широко застосовують метод абсорбційної спектроскопії в УФ-видимому діапазоні. У зв'язку з цим синтезований високодисперсний ZnO охарактеризовано за здатністю частинок поглинати випромінювання в УФ і видимій областях спектру за допомогою спектрофотометру ULAB 102UV. Для реєстрації УФ-видимих спектрів зразок колоїдного розчину ZnO готували диспергуванням синтезованого порошку в ізопропанолі. Отримані розчини сканували в діапазоні довжин хвиль від 200 до 600 нм при кімнатній температурі у кварцевій кюветі з довжиною оптичного шляху 10 мм.

Спектри поглинання синтезованих за різних умов високодисперсних порошоків ZnO представлені на рис. 1 – 2.



**Рис. 1. Спектри поглинання в УФ-видимому діапазоні зразків ZnO, синтезованих із  $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ : 1 – висушування при 60°C; 2 – висушування при 60°C і термообробка при 300°C.**



**Рис. 2. Спектри поглинання в УФ-видимому діапазоні зразків ZnO, синтезованих із  $ZnCl_2$ : 1 – висушування при 60°C; 2 – висушування при 60°C і термообробка при 300°C.**

Спектри поглинання (рис. 1, 2) досліджуваних порошоків ZnO характеризуються одиничним плечем екситонного поглинання в області коротше 400 нм, характерним для ZnO модифікації в'юрцит.

У спектрі порошку ZnO, отриманого із  $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$  і висушеного при 60°C (рис. 1, крива 1), спостерігається сильне поглинання при довжині хвилі 375 нм. Гострий характер піку свідчить про монодисперсний характер розподілу частинок, а також про те, що їх розмір знаходиться у нанодіапазоні.



Пік поглинання порошку ZnO, отриманого із  $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ , після обробки при 300°C (рис. 1, крива 2) приймає значення близько 382 нм. Можна відмітити, що при термообробці зразка зростає оптична густина в УФ області, що свідчить про ріст вмісту кристалічної фази оксиду цинку. Широкий пік в діапазоні 282–285 нм може вказувати на агрегацію наночастинок.

Спектр на рис. 2 порошку ZnO, отриманого із  $ZnCl_2$  і висушеного при 60°C (крива 1), демонструє характерний пік поглинання при 370 нм, який можна віднести до власного поглинання ZnO за рахунок електронних переходів з валентної зони у зону провідності ( $O_{2p} \rightarrow Zn_{3d}$ ) [21].

Після термообробки зразка ZnO, отриманого із  $ZnCl_2$ , при 300°C на спектрі поглинання (рис. 2, крива 2) спостерігається червоний зсув максимуму поглинання з 370 нм до 376 нм, що корелює з отриманими результатами для порошку ZnO, синтезованого із  $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$  при аналогічних умовах.

Квантові розмірні ефекти в електронних енергетичних зонах напівпровідників стають більш помітними, коли розмір нанокристалітів менше Борівського радіуса об'ємного екситону. У нанорозмірних твердих тілах Кулонівська взаємодія між діркою і електроном відіграє вирішальну роль. Квантове обмеження носіїв заряду змінює валентну зону і зону провідності напівпровідників.

Оксид цинку є широкозонним напівпровідником, що дозволяє використовувати спектр поглинання наночастинок ZnO для визначення ширини забороненої зони ( $E_g$ ) по краю власного поглинання [22].

Оптична ширина забороненої зони напівпровідників біля краю поглинання розраховується з використанням рівняння Таука, яке для випадку прямих міжзонних переходів приймає вигляд:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

Де  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання;  
 $h\nu$  – енергія фотону,  
 $A$  – стала величина;  
 $E_g$  – ширина забороненої зони напівпровідника.

Графічні залежності, представлені в координатах  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ , дозволяють визначити величину  $E_g$  в синтезованих порошках ZnO (рис. 3, 4). Коефіцієнти поглинання досліджуваних зразків розраховані експериментально по спектрах поглинання згідно закону Бугера-Ламберта-Бера. Величину оптичної ширини забороненої зони  $E_g$  досліджуваних зразків ZnO визначено шляхом екстраполяції лінійних ділянок кривих з прямою залежністю до перетину з віссю абсцис при  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ .

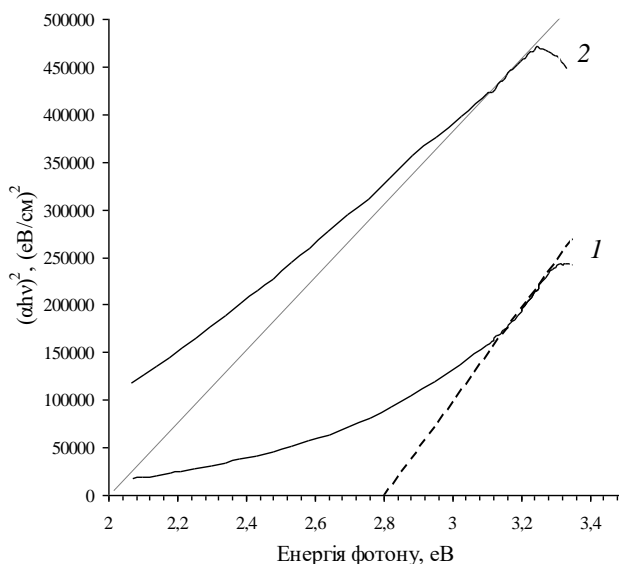


Рис. 3. Графічне визначення оптичної ширини забороненої зони зразків ZnO, синтезованих із  $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ :

1 – висушування при 60°C; 2 – висушування при 60°C і термообробка при 300°C.

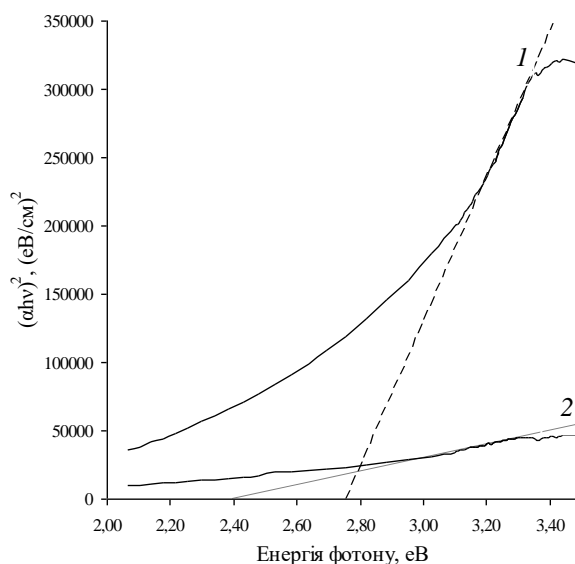


Рис. 4. Графічне визначення оптичної ширини забороненої зони зразків ZnO, синтезованих із  $ZnCl_2$ :

1 – висушування при 60°C; 2 – висушування при 60°C і термообробка при 300°C.

На кривих 1 (рис. 3 і 4) чітко вирізняються лінійні ділянки, екстраполяція яких до перетину енергетичної осі визначає енергію кванта, яка відповідає значенням оптичної ширини забороненої зони 2,8 і 2,75 еВ для зразків ZnO, синтезованих із  $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$  та  $ZnCl_2$  відповідно. Отримані

експериментальні дані  $E_g$  нижчі, ніж у об'ємного ZnO ( $\approx 3,37$  eV). Для нанокристалічного оксиду цинку, який не містить домішок, навпаки, можна було б очікувати синій зсув краю смуги поглинання, пов'язаний з квантово розмірними ефектами. Однак вплив цих факторів на ширину забороненої зони ZnO стає найбільш помітним у матеріалах з розміром індивідуальних кристалітів не більше 10 – 15 нм [23].

Слід відмітити, що ширина забороненої зони і діелектрична проникність оксидів перехідних металів значно варіюється залежно від багатьох факторів: способу отримання, фазового стану, легування домішками, зовнішніх умов і т.д. Зміна фізичних властивостей матеріалів в залежності від способу їх синтезу відбувається завдяки тому, що в їх кристалічній решітці формуються різноманітні дефекти і домішки, які спричиняють значний вплив як на атомну, так і на електронну будову даних оксидів.

Відомо, що ідеальних кристалічних структур, в яких всі атоми знаходились би в положеннях з мінімальною енергією, практично не існує. У кристалах можуть проявлятися як тимчасові, так і постійні відхилення. Причинами тимчасових відхилень є зовнішні впливи на кристалічну структуру: механічні, теплові або електромагнітні коливання, опромінення зарядженими частинками і т.д. До постійних відхилень в кристалічній решітці відносяться дефекти різного типу: точкові дефекти (міжвузлові атоми, вакансії, домішки); лінійні дефекти (дислокації, ланцюжки вакансій і міжвузлових атомів); поверхневі дефекти (межі зерен, межі кристалів); об'ємні дефекти або макроскопічні порушення (закриті і відкриті пори, тріщини, включення сторонньої речовини).

Таким чином, окрім розміру частинок зсув краю смуги поглинання досліджуваних зразків ZnO у низькочастотну область може бути пов'язаний як з високим ступенем власних дефектів у структурі кристалів, так і з наявністю домішкових центрів, що призводить до формування у забороненій зоні локальних рівнів і, як наслідок, появи оптичної густини при енергіях менше краю фундаментального поглинання.

Ширина забороненої зони досліджуваного ZnO після термообробки при 300°C зменшилась до 2 і 2,4 eV для зразків, синтезованих із  $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$  та  $ZnCl_2$  відповідно (криві 2, рис. 3, 4). Цей червоний зсув краю смуги поглинання може бути обумовлений збільшенням розміру кристалітів в результаті агломерації під дією температури, а також збільшенням власних дефектів у структурі в'юрциту в результаті термолізу.

#### **Висновки**

У роботі методом прямого осадження отримано високодисперсні форми оксиду цинку та досліджено вплив прекурсорів і умов синтезу на оптико-спектральні властивості матеріалу методом спектроскопії оптичного поглинання в УФ і видимому діапазоні. В результаті аналізу спектрів поглинання встановлено, що всі синтезовані зразки представляють собою ZnO з гексагональною структурою в'юрциту. Графічно визначено оптичну ширину забороненої зони досліджуваних зразків ZnO і встановлено ефект червоного зсуву краю смуги поглинання, який посилюється при термообробці. Зменшення  $E_g$  може бути спричинено агломерацією у зразках або формуванням власних дефектів у кристалах. У зв'язку з вище викладеним представляють інтерес подальші дослідження структури кристалічної решітки отриманих зразків ZnO і визначення розміру кристалітів.

#### **Список використаної літератури**

1. Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., et al. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *J. Appl. Phys.*, 2005, 98, 041301.
2. Kołodziejczak-Radzimska, A.; Jesionowski, T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. *Materials*, 2014, 7, 2833-2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>
3. Li L., Fan T., Hu R., et al. Surface micro-dissolution process for embedding carbon nanotubes on cotton fabric as a conductive textile. *Cellulose*, 2017, 24(2), 1-8. DOI:10.1007/s10570-016-1160-2
4. Fan T., Zhao Z., Zhou J., et al. Fabrication of magnetic cotton fabrics using surface micro-dissolving technology in  $ZnCl_2$  aqueous solution. *Cellulose*, 2018, 25(2). DOI:10.1007/s10570-017-1623-0
5. Thennarasu G., Sivasamy A. Enhanced visible photocatalytic activity of cotton ball like nano structured Cu doped ZnO for the degradation of organic pollutant. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 134(Pt 2), 412-420. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2015.10.030
6. Salat M., Petkova P., Hoyo J., et al. Durable antimicrobial cotton textiles coated sonochemically with ZnO nanoparticles embedded in an in-situ enzymatically generated bioadhesive. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 189, 198-203. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.02.033
7. Xu B., Cai Z. Fabrication of a Superhydrophobic ZnO Nanorod Array Film on Cotton Fabrics Via a Wet Chemical Route and Hydrophobic Modification. *Applied Surface Science*, 2008, 254(18), 5899-5904. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.03.160
8. Lam Y.L., Kan C.W., Yuen C.W.M. Flame-retardant finishing in cotton fabrics using zinc oxide co-catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 121, 1, 612-621. DOI: 10.1002/app.33738

9. Borda d' Água R., Branquinho R., Duarte M.P., et al. Efficient coverage of ZnO nanoparticles on cotton fibres for antibacterial finishing using a rapid and low cost in situ synthesis. *New J. Chem.*, 2018, 42, 1052-1060. DOI: 10.1039/C7NJ03418K
10. Yadav A., Prasad V.A., Kathe A.A., Raj S., et al. Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles. *Bulletin of Materials Science*, 2006, 29, 641–645.
11. Abdel-Hady M.M., Farouk A., Sharaf S. Flame retardancy and UV protection of cotton based fabrics using nano ZnO and polycarboxylic acids. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92, 1, 400-406. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.08.085
12. Anandan M., Dinesh S., Krishnakumar N., Balamurugan K. Tuning the crystalline size of template free hexagonal ZnO nanoparticles via precipitation synthesis towards enhanced photocatalytic performance. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017, 28, 2574–2585.
13. Zak A.K., Razali R., Majid W.A., Darroudi M. Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles. *Int. J. Nanomed.* 2011, 6, 1399–1403. DOI: 10.2147/IJN.S19693
14. Tabib A., Bouslama W., Sieber B., Addad A., Elhouichet H., Ferid M., Boukherroub R. Structural and optical properties of Na doped ZnO nanocrystals: Application to solar photocatalysis. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 396, 1528–1538. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.11.204
15. Liang Y., Wicker S., Wang X., Erichsen E., Fu F. Organozinc Precursor-Derived Crystalline ZnO Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Their Spectroscopic Properties. *Nanomaterials*, 2018, 8, 22. DOI: 10.3390/nano8010022
16. Ali T.T., Narasimharao K., Parkin I.P., Carmalt C.J., et al. Effect of pretreatment temperature on the photocatalytic activity of microwave irradiated porous nanocrystalline ZnO. *New J. Chem.* 2015, 39, 321–332. DOI: 10.1039/C4NJ01465K
17. Sathya M., Claude A., Govindasamy P., Sudha K., Claude A. Growth of pure and doped ZnO thin films for solar cell applications. *Pelagia Res. Libr. Adv. Appl. Sci. Res.* 2012, 3(5), 2591–2598.
18. Balogun S.W., Sanusi Y.K., Aina A.O. Impact of Post-Deposition Heat Treatment on the Morphology and Optical Properties of Zinc Oxide (ZnO) Thin Film Prepared by Spin-Coating Technique. *J. Photon. Mater. Technol.* 2017, 3(3), 20. DOI: 10.11648/j.jmpt.20170303.11
19. Sathya M., Claude A., Govindasamy P., Sudha K., Claude A. Growth of pure and doped ZnO thin films for solar cell applications. *Pelagia Res. Libr. Adv. Appl. Sci. Res.* 2012, 3, 2591–2598.
20. Sun Y., Guo H., Zhang W., Zhou T., et al. Synthesis and characterization of twinned flower-like ZnO structures grown by hydrothermal methods. *Ceram. Int.* 2016, 42, 9648–9652. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.03.051
21. Zak A. K., Abrishami M.E., Majid W.H. et al. Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol-gel combustion method. *Ceram. Int.*, 2011, 37, 393–398. DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.08.017
22. Ma S., Liang H., Wang X., et al. Controlling the Band Gap of ZnO by Programmable Annealing. *J. Phys. Chem. C.* 2011, 115, 42, 20487–20490. DOI: 10.1021/jp207237d
23. Li J.W., Liu X.J., Yang L.W. et al. Photoluminescence and photoabsorption blueshift of nanostructured ZnO: Skin-depth quantum trapping and electron-phonon coupling. *Appl. Phys. Lett.* 2009, 95, 031906. DOI:10.1063/1.3184566