

Mikrofalowa solwotermalna synteza nanocząstek tlenku cynku domieszkowanego kobaltem

MGR INŻ. JACEK WOJNAROWICZ, MGR SYLWIA KUŚNIERUK, DR INŻ. TADEUSZ CHUDOBA, JAN MIZERACKI, PROF. DR HAB. WITOLD ŁOJKOWSKI

INSTYTUT WYSOKICH CIŚNIEŃ PAN

Proste wyszukiwanie słowa „zinc oxide” w wyszukiwarce naukowej ScienceDirect dało 154 587 trafień (maj 2015 r.) w obrębie różnych obszarów badawczych, między innymi fizyki, chemii, medycyny, nanonauki, nanotechnologii i obszarów interdyscyplinarnych. Tak duża liczba opublikowanych prac naukowych świadczy o rosnącym zainteresowaniu właściwościami i potencjalnym zastosowaniu tlenku cynku, ZnO (rys. 1). Każdego dnia mamy do czynienia z ZnO w sposób bezpośredni lub pośredni, przez kontakt z produktem zawierającym w składzie ZnO (Future Markets, Inc., 2014).

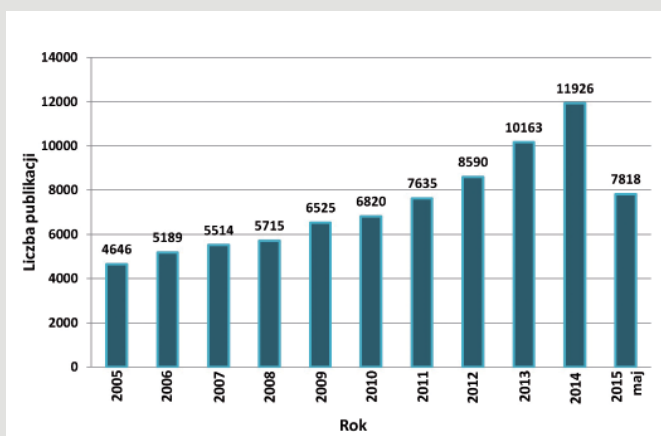
ZnO w postaci sproszkowanej ma barwę białą, jest trudno rozpuszczalny w wodzie. Należy do grupy tlenków amfoterycznych. ZnO ma właściwości bielące, matujące, kryjące, antybakteryjne (Wang, 2004; Zhang, Jiang, 2007). Przyspiesza gojenie ran, dzięki czemu jest stosowany do produkcji pudrów, opatrunków, zasypek oraz kremów, np. pasta Lassara (Huang, Lenaghan, 2013). ZnO ma pasmo wzbronione o energii wynoszącej ~3.3 eV, co odpowiada długości fali ~375 nm (Kumar, Venkateswarlu, 2013). Jest półprzewodnikiem o szerokim zakresie zastosowań, tj.: przezroczyste tlenki przewodzące, filtry UV, fotokatalizatory (Morkoc, Ozgur, 2009). Porównując organiczne i nieorganiczne filtry UV, ZnO został uznany za doskonały materiał osłony przeciw promieniowaniu UV, mający szeroką

SŁOWA KLUCZOWE

nanotlenek cynku domieszkowany kobaltem, nanocząstki, Mikrofalowa Synteza Solwotermalna (MSS), reaktor mikrofalowy

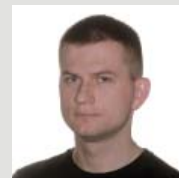
KEYWORDS

nanozinc oxide doped with cobalt, nanoparticles, Microwave Solvothermal Synthesis (MSS), microwave reactor



Rys. 1. Liczba publikacji naukowych dotyczących ZnO opublikowana w latach 2005-2015. Źródło: wyszukiwarka ScienceDirect, dostęp: 2015.05.18.

Jacek Wojnarowicz



Absolwent Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Doktorant w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN, gdzie pełni funkcję Kierownika ds. technicznych w Laboratorium Nanostruktur. Wykonuje charakteryzację nanomateriałów metodami DLS, NTA, LDE, MLS, analizę gęstości piknometrycznej, analizę powierzchni właściwej (BET). Rozwija i bada metodę mikrofalowej syntezy hydro- oraz solwotermalnej. Zajmuje się syntezą nano ZnO o kontrolowanej wielkości cząstek. Brał udział w projekcie NanoFATE, gdzie badał rozpuszczalność i stabilność nano ZnO w środowisku wodnym oraz transformację środowiskową nano ZnO w przyrodzie.

jacek.wojnarowicz@tlen.pl

STRESZCZENIE

Nanocząstki tlenku cynku domieszkowane kobaltem otrzymano przy użyciu mikrofalowej syntezy solwotermalnej. Prekursorami reakcji MSS były roztwory otrzymane przez zmieszanie octanu cynku oraz octanu kobaltu (II) w glikolu etylenowym. Otrzymano nanocząstki (NC) $Zn_{1-x}Co_xO$ w zakresie zawartości domieszki Co^{2+} od 1 do 15% molowych. Określono następujące parametry NC: gęstość helową, powierzchnię właściwą (BET), czystość fazową, zawartość domieszki, średnią wielkość cząstek, rozkład wielkości cząstek, morfologię. Badanie metodą dyfrakcji rentgenowskiej nie wykazało obecnych faz w otrzymanych próbkach. Otrzymane $Zn_{1-x}Co_xO$ składają się z luźnych sferycznych cząstek o strukturze wurcytu i średniej wielkości 30 nm. Obrazy SEM nie wykazały wpływu wzrostu ilości domieszki w $Zn_{1-x}Co_xO$ na zmiany morfologii NC.

SUMMARY

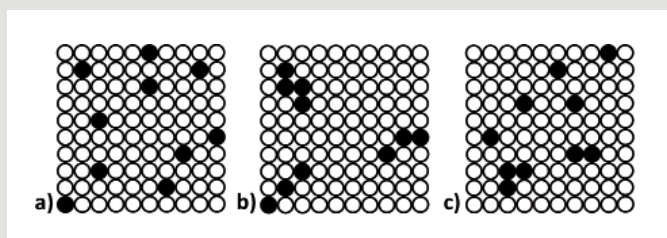
Microwave solvothermal synthesis of Co-doped ZnO nanoparticles

Co-doped zinc oxide nanoparticles were prepared by microwave solvothermal synthesis (MSS) technique. The nanoparticles were produced from a solution of zinc acetate and cobalt (II) acetate using ethylene glycol as a solvent. The content of Co^{2+} in $Zn_{1-x}Co_xO$ was in range of 1–15% mol. The following material nanostructure properties were investigated: skeleton density, specific surface area (SSA), phase purity (XRD), lattice parameter, dopant content, average particle size, particle size distribution and morphology. X-ray diffraction of synthesized samples showed a single phase ZnO nanostructure without indication of alien phases. Obtained $Zn_{1-x}Co_xO$ composed of loose spherical particles with wurtzite crystal structure and average particle size 30 nm. SEM images didn't show impact of increase of dopant content on morphology of nanoparticles.

charakterystykę absorpcji UV i fototrwałość (Boutard, Rousseau, 2013). Ponadto ZnO jest stosowany do urządzeń optoelektronicznych, kataliz, diod elektroluminescencyjnych (LED), urządzeń termoelektrycznych, warystorów oraz płaskich ekranów (Ozgur, Hofstetter, 2010; Vidor, Wirth, 2014). Ze względu na swoje specyficzne właściwości, jest często stosowany w przemyśle farmaceutycznym, lakierniczym, kosmetycznym, stomatologicznym, gumowym, elektronicznym oraz ceramicznym.

Nowy rozdział dotyczący obszaru badań związanych z NC ZnO został otwarty przez uzyskanie domieszkowanego ZnO metalami przejściowymi, takimi jak: Co, Mn, Ni, Fe, Cr (Glaspell, Dutta, 2005). Doprowadziło to do stworzenia materiałów ZnO o zupełnie nowych właściwościach magnetycznych (spintronika) i optycznych (Pan, Song, 2008; Mesaros, Ghitulica, 2014). Jednym z bardziej obiecujących domieszkowanych materiałów jest ZnO domieszkowany kobaltom (Zn_{1-x}Co_xO) (Hammad, Salem, 2013). Wiele dyskusji wokół właściwości magnetycznych i przyszłości tego materiału koncentruje się na jego jednorodności, czystości fazowej oraz wpływie wielkości cząstek na właściwości (Hays, Reddy, 2007). Otrzymano NC Zn_{1-x}Co_xO zarówno o właściwościach paramagnetycznych, antyferromagnetycznych jak i ferromagnetycznych (Djerdj, Jagličić 2010). Różne właściwości magnetyczne NC Zn_{1-x}Co_xO wynikają z niejednorodnego rozkładu Co²⁺ w sieci krystalicznej ZnO oraz z występowania obcych faz takich jak Co, CoO, CoO(OH), Co₂O₃, Co₃O₄ (Raveau, Seikh, 2012). Promień jonowy Co²⁺ wynosi 0,74 Å, jest on równy wartości promienia jonowego Zn²⁺ 0,74 Å (Mizeracki, 2003), dlatego też Co²⁺ powinien łatwo podstawiać się w miejsce Zn w strukturze walcu, nie zmieniając struktury krystalicznej ZnO. Jeśli syntezę lub wygrzewanie przeprowadzono w środowisku redukującym, obserwowano w NC wtrącenia w postaci metalicznego Co lub defekty wakansów tlenowych, co odpowiada za nadanie właściwości ferromagnetycznych (Glaspell, Dutta, 2005; Ivill, Pearton, 2008). Jednak gdy do syntezy lub wygrzewania dobrano środowisko utleniające, w NC zauważano obecność wtrąceń w postaci tlenków kobaltów, które definiują paramagnetyczne i antyferromagnetyczne właściwości NC (Ahmad, Khatoun, 2013). Tworzenie się klastrów domieszki Co²⁺ w NC, np. na powierzchni cząstki, może prowadzić do różnego rodzaju magnetycznych sprzężeń atomów z sąsiednimi atomami (Godoy, Mesquita, 2013). To z kolei prowadzi do właściwości magnetycznych innych niż te spotykane w NC o tej samej zawartości domieszki, lecz o odmiennych rozmieszczeniach atomów domieszki w sieci krystalicznej lub jej klastrów (rys. 2).

NC Zn_{1-x}Co_xO są w centrum zainteresowania naukowców na całym świecie, ponieważ przynoszą nowe, ciekawe perspektywy dla wielu obszarów ich zastosowania. Najtrudniejszym obecnie problemem jest produkcja tak zaawansowanych jednorodnych NC Zn_{1-x}Co_xO o zdefiniowanych właściwościach elektronicznych, optoelektronicznych i magnetycznych przy zachowaniu niskich kosztów. W praktyce okazuje się to bardzo skomplikowanym, a wręcz kontrowersyjnym zagadnieniem (Djaja, Montja, 2013). Głównymi



Rys. 2. Poglądowe przykłady możliwego rozmieszczenia domieszki Co²⁺ w sieci krystalicznej tlenku cynku: czarne koła – domieszka Co²⁺, białe koła – ZnO; a) niesklastrowany rozkład domieszki; b) klastry domieszki; c) przypadkowe rozmieszczenie domieszki.

problemami w otrzymaniu NC jest brak jednoczesnej kontroli nad: jednorodnością domieszki, składem chemicznym, stechiometrią, rozkładem wielkości cząstek, kształtem, czystością fazową, modyfikacją powierzchni oraz aglomeracją (Łojkowski, Gedanken, 2009). Przypuszcza się, że istnieje kilka konkurencyjnych mechanizmów reakcji Zn_{1-x}Co_xO, które zachodzą równolegle i są bardzo czułe na zmianę warunków syntezy, jak i przygotowania prekursora, co tłumaczy otrzymywanie niepowtarzalnych NC i sprzeczne doniesienia w publikacjach (Djerdj, Jagličić 2010; Kuryliszyn-Kudelska, Hadzic 2013; Kołodziejczak-Radzimska, Jesionowski, 2014). Istnieje kilka metod syntezy NC Zn_{1-x}Co_xO, między innymi: metoda spaleniowa, rozkładu termicznego, współstrącenia-kalcynacji, zol-żel, osadzania, parowania-kondensacji. Jednak jedną z najbardziej popularnych i wciąż rozwijających się metod są mikrofalowe syntezy: hydrotermalna i solwotermalna (Łojkowski, Leonelli, 2014; Wojnarowicz, Chudoba, 2014). Są to metody zaliczane do syntezy „chemii mokrej”, które charakteryzują się tym, że roztwory różnych substratów miesza się w ściśle określonych proporcjach i w kontrolowanych warunkach temperatury i ciśnienia, aby otrzymać związki wytrącające się z roztworu lub zawiesiny w postaci osadu (Byrappa, Adschiri, 2007; Lai, Niu 2015). Osad jest następnie filtrowany i suszony. Zaletami tych metod są: czystość (teflonowy pojemnik reakcyjny, bezkontaktowy sposób nagrzewania), krótki czas syntezy, dokładna kontrola parametrów syntezy czasu i ciśnienia, jednorodność produktu (ogrzewanie w całej objętości), kontrola zawartości domieszki, wysoka wydajność syntezy NC (do 200 g/dzień), możliwość modyfikacji NC w trakcie syntezy (Kharisov, Kharissova, 2012).

METODY CHARAKTERYZACJI

Proszkowa dyfrakcja rentgenowska

Dyfraktogramy rentgenowskiej dyfrakcji (XRD) zbierano w temperaturze pokojowej w zakresie kąta 2 theta od 20° do 100° z krokiem 0,02°, przy użyciu proszkowego dyfraktometru rentgenowskiego, pracującego z lampą miedziową (CuK_{α1}), (X'Pert PRO, Panalytical, Holandia). Fitowanie dyfraktogramów wykonano w programie Fityk wersja 0.9.8 przy użyciu zaimplementowanej funkcji Pseudo-Voigt. Na podstawie dyfraktogramów wyznaczono wielkość kryształitów, używając równania Scherrera:

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos\theta_{hkl}}$$

Równanie 1. Równanie Scherrera, gdzie: D_{hkl} – średnia wielkość kryształitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (hkl), [nm]; β – szerokość linii dyfrakcyjnej mierzona w połowie refleksu, zależna od wielkości kryształitów [rad]; K – stała Scherrera zależna od kształtu kryształitu, $K \approx 1$; λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego zależna od rodzaju lampy [nm]; θ_{hkl} – kąt Bragga, kąt odbłyску.

Rozkład wielkości kryształitów

Analizę pików rentgenowskich wykonano korzystając z analitycznego wzoru na ich profil dla proszków polidispersyjnych (Pielaszek, 2004), przy użyciu aplikacji webowej *Nanopowder XRD Processor Demo*. Podczas gdy metoda Scherrera daje pojedynczy parametr wielkości, użyta metoda daje cztery liczby: średnią wielkość kryształitu, błąd średniej wielkości kryształitu, dyspersję/rozrzut wielkości kryształitów w proszku oraz błąd dyspersji wielkości kryształitów. W ten sposób otrzymuje się pełną krzywą rozkładu wielkości kryształitów wraz z oszacowaniem „grubości” krzywej (słupki błędów).

Aplikacja webowa *Nanopowder XRD Processor Demo*, pre · α · ver.0.0.8, © Pielaszek Research, dostępna na stronie <http://science24.com/xrd/>, pozwala na bezpośrednie „wrzucenie”

(drag and drop) plików dyfrakcyjnych do okienka przeglądarki. Dane są przeliczane na serwerze (<http://science24.com/fw145m/>) w celu uzyskania rozkładu wielkości krystalitów. W przeciwieństwie do standardowego fitowania, narzędzie to nie prowadzi obliczeń w przestrzeni odwrotnej, ale rozwiązuje układy równań w przestrzeniach pomocniczych. To pozwala na analizę nawet takich danych dyfrakcyjnych, które posiadają bardzo splecione (nakładające się) piki.

Pomiar gęstości i powierzchni właściwej

Pomiary gęstości wykonano przy użyciu piknometru helowego (AccuPyc II 1340 FoamPyc V1.06, Micromeritics, USA), zastosowano wewnętrzną laboratoryjną procedurę pomiarową. Powierzchnia właściwa NC została wyznaczona przy użyciu analizy izoterm adsorpcji par azotu metodą BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Gemini 2360, V 2.01, Micromeritics), zastosowano wewnętrzną laboratoryjną procedurę pomiarową. Przed wykonaniem pomiarów, próbki poddano dwugodzinnej desorpcji w stacji desorpcyjnej (FlowPrep, 060 Micromeritics), w temperaturze 150°C przy przepływie helu o czystości 6.0. Na podstawie wyznaczonej powierzchni właściwej i gęstości, obliczono średnią wielkość cząstek zakładając, że wszystkie cząstki są sferyczne i identyczne (Wejrzanowski, Pielaszek, 2006). Do obliczenia średniej wielkości cząstek użyto następującego równania:

$$D = \frac{N}{SSA \cdot \rho}$$

Równanie 2. Równanie do obliczenia średniej wielkości cząstek, gdzie: D – średnia wielkość cząstek, średnica [µm], N – współczynnik kształtu, dla sfery przyjmuje wartość 6, SSA – powierzchnia właściwa (ang. Specific Surface Area), a_s – symbol IUPAC [m²/g], ρ – gęstość [g/cm³].

Charakterystyka morfologiczna oraz mikroanaliza rentgenowska EDS

Morfologię NC określano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) (ZEISS, Ultra Plus, Niemcy). Proszki napyłano cienką warstwą przy użyciu napyłarki (SCD 005/CEA 035, BAL-TEC, Szwajcaria). Celem badań mikroskopowych było uzyskanie jakościowej charakterystyki otrzymanych NC.

Analiza składu chemicznego

Analizę składu chemicznego wykonywano przy użyciu metody kolorymetrycznej, za pomocą spektrofotometru VIS (DR 3900, Hach Lange, Niemcy). Próbki NC roztworzono w kwasie azotowym (V) w mineralizatorze (Magnum II, Ertec, Polska). Analizę zawartości jonów cynków wykonano zgodnie z metodą cynkową numer 8009 (Hach Lange). Analizę zawartości jonów kobaltu wykonano zgodnie z metodą (PAN) z 1-(2-Pirydylozo)-2-Naftolem numer 8078 (Hach Lange).

Mikroanalizę ilościową wykonano za pomocą analizatora EDS (Quantax 400, Bruker, USA). Próbki do pomiaru EDS zostały sprasowane w postaci pastylek o średnicy 5 mm.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Substraty

Użyto uwodnionego octanu cynku (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O), cz.d.a. oraz glikolu etylenowego (1, 2 – etanodiol, C₂H₄(OH)₂), cz., zakupionych w firmie Chempur. Uwodniony octan kobaltu (Co(CH₃COO)₂·4H₂O), cz.d.a., zakupiono w firmie Aldrich. Odczynniki zostały użyte bez dodatkowego oczyszczania.

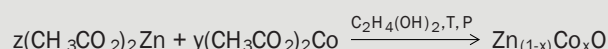
Synteza NC Zn_{1-x}Co_xO

Prekursor, mieszaninę proszków 1, 5, 10 i 15% mol octanu kobaltu

w octanie cynku rozpuszczono w glikolu etylenowym (tab. 1). Próbkę referencyjną ZnO otrzymano z prekursora bez domieszki kobaltu. Mieszaninę octanów w glikolu ogrzewano w temperaturze 70°C, mieszając ją na mieszadle magnetycznym z płytą grzejną (SLR, SI Analytics, Niemcy) do momentu całkowitego rozpuszczenia składników (otrzymania roztworu). Po schłodzeniu do temperatury otoczenia, 70 ml roztworu przelano do teflonowego pojemnika reakcyjnego o pojemności 110 ml.

Reakcję syntezy ogrzewaną promieniowaniem mikrofalowym, przeprowadzono w reaktorze mikrofalowym Ertec model 02-02 (600 W, 2.45 GHz, ERTEC, Polska) w temperaturze 220°C. Tlenek cynku otrzymano za pomocą technologii MSS o gęstości energii mocy około 6 W/ml.

Syntezę domieszkowanego tlenku cynku kobaltem w glikolu etylenowym można opisać następującym równaniem:



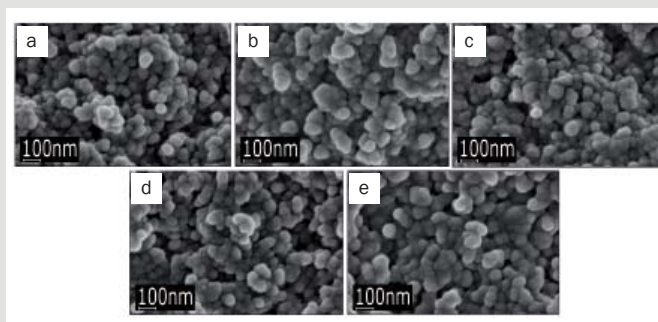
Czas trwania reakcji wynosił 25 minut, po czym naczynie reakcyjne reaktora chłodzono przez 20 minut w celu uzyskania temperatury niższej niż 100°C. Temperatura ta umożliwiła bezpieczne wyjęcie naczynia reakcyjnego. Po syntezie zawieszinę poddano sedimentacji i dekantacji. Osad trzykrotnie przeemyto 30% roztworem etanolu i odwirowano, następnie suszono w komorze laminarnej (S@eflow 1.2, BIOAIR Instruments – Euroclone, Włochy) przez 24 h w temperaturze pokojowej.

Tabela 1. Skład prekursorów syntezy Zn_{1-x}Co_xO

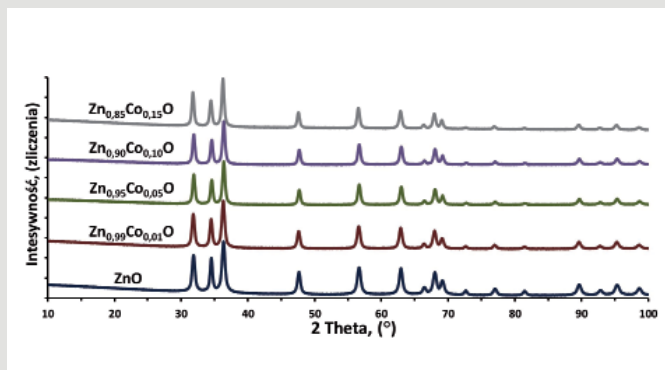
Nazwa prekursora	Cm _{Zn(CH₃COO)₂·2H₂O} [mol/dm ³]	Cm _{Co(CH₃COO)₂·4H₂O} [mol/dm ³]	Rozpuszczalnik
ZnO	0,3254	0	glikol etylenowy
Zn _{0,99} Co _{0,010}	0,3254	0,0033	
Zn _{0,95} Co _{0,050}	0,3254	0,0171	
Zn _{0,90} Co _{0,100}	0,3254	0,0362	
Zn _{0,85} Co _{0,150}	0,3254	0,0574	

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

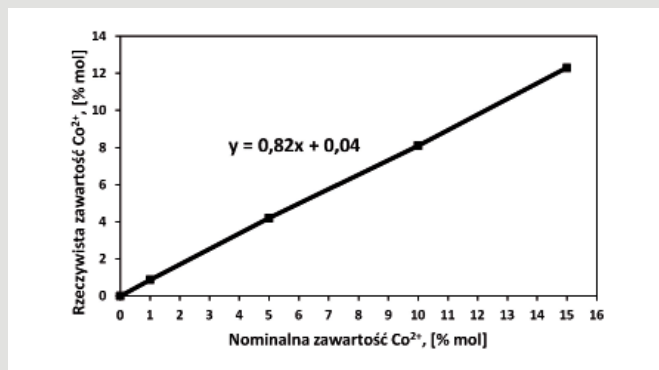
Rysunek 3 przedstawia reprezentatywne obrazy SEM NC Zn_{1-x}Co_xO. Pokazują one jednorodną morfologię NC o sferycznym kształcie. Nie zaobserwowano wpływu zawartości domieszki kobaltu na morfologię cząstek Zn_{1-x}Co_xO. Nie ma znaczącej różnicy w wielkości cząstek (od 20 do 55 nm) pomiędzy próbkami z różną zawartością domieszki kobaltu (II).



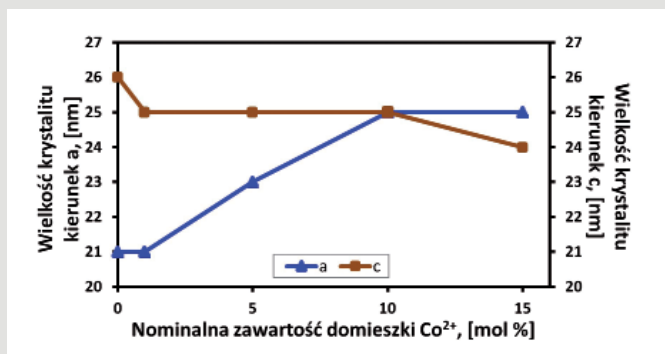
Rys. 3. Obrazy z SEM NC Zn_{1-x}Co_xO z domieszką w kolejności: a) 0% mol; b) 1% mol; c) 5% mol; d) 10% mol; e) 15% mol.



Rys. 4. Dyfraktogramy XRD NC $Zn_{1-x}Co_xO$, z nominalną zawartością domieszki w roztworze wynoszącą 0, 1, 5, 10, oraz 15% mol.



Rys. 6. Zależność pomiędzy nominalną a rzeczywistą zawartością domieszki Co^{2+} w ZnO. Wyniki uzyskano na podstawie analizy kolorymetrycznej.



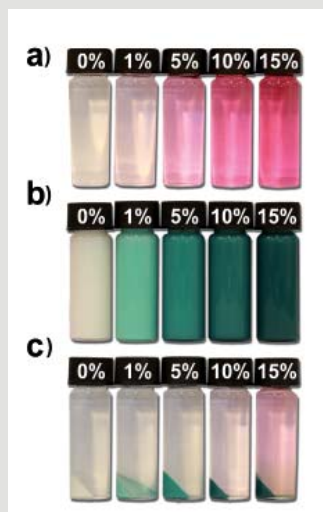
Rys. 5. Zależność zmian wielkości kryształitów od zawartości nominalnej domieszki Co^{2+} w $Zn_{1-x}Co_xO$.

Badania XRD próbek (rys. 4) nie wykazały obecności żadnych obcych faz w otrzymanych NC $Zn_{1-x}Co_xO$. Tlenek cynku posiada strukturę wurcytu o heksagonalnej budowie komórki (JCPDS 36-1451, grupa przestrzenna P63mc) z dwoma parametrami sieci a i c (Morkoc, Ozgur, 2009). Parametry sieci krystalicznej ZnO przyjmują wartości $a \approx 3.25 \text{ \AA}$ i $c \approx 5.21 \text{ \AA}$, gdzie stosunek c/a jest równy 1.6030 i jest bliski idealnej strukturze heksagonalnej $c/a = 1.6330$. CoO ma strukturę kubiczną z parametrem sieci równym 4.260 \AA . Jony kobaltu Co^{2+} i jony cynku Zn^{2+} posiadają bardzo zbliżone promienie jonowe i w przypadku zamiany atomów Zn przez atomy Co w ZnO, nie powinno się zaobserwować znaczących zmian parametrów sieci. Jednak można przypuszczać, że obecność Co^{2+} w ZnO powinna objawiać się subtelnymi zmianami parametrów sieci, co zostało potwierdzone w następujących artykułach Xu, Cao, 2010 oraz Djaja, Montja, 2013. Uzyskane wyniki wielkości kryształitów $Zn_{1-x}Co_xO$ (tab. 3, rys. 5) w kierunkach a i c wskazują, że wzrost zawartości domieszki Co^{2+} w ZnO prowadzi do zmian proporcji (asymetryczności) wymiarów kryształitów. Wraz ze wzrostem domieszki Co^{2+} rośnie wielkość kryształitu w kierunku a.

Rzeczywistą zawartość (RZ) domieszki kobaltu w $Zn_{1-x}Co_xO$ przedstawiono w tabeli 2. RZ jest o 18% mol mniejsza, niż przewidywana

Tabela 2. Wyniki analizy składu chemicznego próbek $Zn_{1-x}Co_xO$

Nazwa próbki	Rzeczywista zawartość domieszki, % mol			
	Analiza kolorymetryczna		EDS	
	cynk	kobalt	cynk	kobalt
$Zn_{0,99}Co_{0,01}O$	99,13	0,87	99,35	0,65
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	95,80	4,20	96,07	3,92
$Zn_{0,90}Co_{0,10}O$	91,90	8,10	91,62	8,38
$Zn_{0,85}Co_{0,15}O$	87,70	12,30	88,30	11,70



Rys. 7. Wizualne porównanie zmian kolorów prekursora i zawiesin NC w zależności od zawartości domieszki:

a) zdjęcie prekursora $Zn_{1-x}Co_xO$ w glikolu etylenowym z różną zawartością domieszki;

b) zdjęcie zawiesiny NC w glikolu etylenowym po mikrofalowej syntezie solwotermalnej;

c) zdjęcie zawiesiny NC w glikolu etylenowym po sedymentacji.

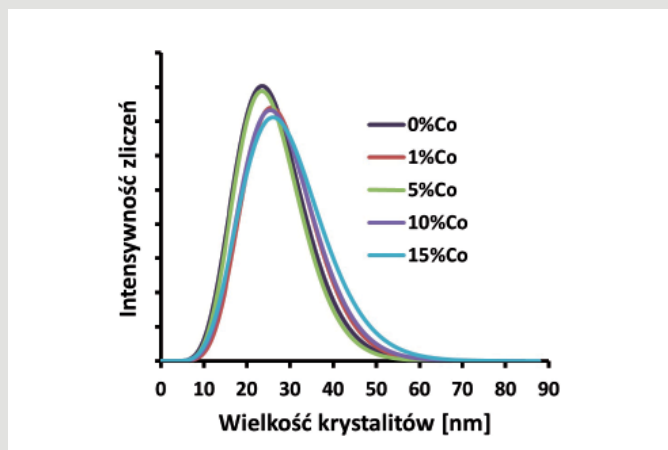
wartość domieszki, wynikająca z nominalnej zawartości (NZ) domieszki w prekursorze. Spowodowane jest to niecałkowitym stopniem przereagowania substratów w trakcie syntezy NC $Zn_{1-x}Co_xO$. Analizę składu chemicznego wykonano metodą kolorymetryczną oraz metodą mikroanalizy rentgenowskiej, które dały zbieżne wyniki. Na rysunku 6. określono zależność liniową pomiędzy NZ w prekursorze a RZ domieszki Co^{2+} w NC. Wydajność domieszkowania w trakcie syntezy $Zn_{1-x}Co_xO$ w glikolu etylenowym wynosiła około 82%. Wyprowadzony wzór ($y=0,82x+0,04$, gdzie y-RZ, x-NZ) umożliwia na etapie przygotowania prekursora dokładną kontrolę RZ domieszki w NC $Zn_{1-x}Co_xO$. Do oznaczenia próbek w publikacji użyto nominalnych zawartości domieszki kobaltu w $Zn_{1-x}Co_xO$.

Roztwory prekursora $Zn_{1-x}Co_xO$ na rysunku 7a) są różowe, co oznacza, że występują w postaci uwodnionych octanów kobaltu w glikolu etylenowym. Uwodnione sole Co^{2+} oraz ich rozcieńczone roztwory mają zabarwienie różowe, natomiast bezwodne sole i stężone roztwory są niebieskie. Intensywność koloru jest zależna od % mol domieszki Co^{2+} w prekursorze. Otrzymane NC $Zn_{1-x}Co_xO$ są zielone, intensywność koloru NC jest zależna od zawartości domieszki Co^{2+} , co obrazuje rysunek 7b). Różowy kolor roztworu widoczny po sedymentacji na rysunku 7c) potwierdza niecałkowite przereagowanie octanu kobaltu w trakcie syntezy solwotermalnej NC $Zn_{1-x}Co_xO$.

Gęstość teoretyczna ZnO wynosi $5,61 \text{ g/cm}^3$ (Birnbom, Gershon, 1998). Gęstość otrzymanej próbki referencyjnej NC ZnO wynosiła $5,21 \text{ g/cm}^3$. Różnica pomiędzy gęstością teoretyczną a NC ZnO jest spowodowana niedoskonałościami rzeczywistej struktury krystalicznej nanomateriału, między innymi defektami powierzchni, możliwą obecnością wodorotlenków $Zn(OH)_2$, zawartością różnych

Tabela 3. Właściwości nanoproszku $Zn_{1-x}Co_xO$

Nazwa próbki	Powierzchnia właściwa (BET), ($a_{\pm\sigma}$, m ² /g)	Gęstość helowa, ($\rho_{\pm\sigma}$, g/cm ³)	Średnia wielkość cząstek wyliczona z SSA BET, ($d_{\pm\sigma}$, nm)	Średnia wielkość krystalitów wyliczona w Nanopowder XRD Processor Demo, ($d_{\pm\sigma}$, nm)	Średnia wielkość krystalitów wyliczona z równania Scherrer'a, XRD, (d, nm)
ZnO	39±1	5,21 ± 0,02	30±1	26±8	$d_a=21$, $d_c=26$
$Zn_{0,99}Co_{0,01}O$	38±1	5,16 ± 0,02	31±1	28±8	$d_a=21$, $d_c=25$
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	39±1	5,16 ± 0,03	30±1	26±8	$d_a=23$, $d_c=25$
$Zn_{0,90}Co_{0,10}O$	38±1	5,16 ± 0,03	31±1	28±9	$d_a=25$, $d_c=25$
$Zn_{0,85}Co_{0,15}O$	38±1	5,13 ± 0,02	31±1	29±10	$d_a=25$, $d_c=24$

Rys. 8. Rozkład wielkości krystalitów, otrzymany za pomocą Nanopowder XRD Processor Demo, pre- α -ver.0.0.8, © Pielaszek Research, <http://science24.com/xrd/>.

domieszek/zanieczyszczeń oraz możliwą niestechiometrycznością ZnO . Gęstość $Zn_{1-x}Co_xO$, wraz ze wzrostem zawartości domieszki Co^{2+} w ZnO ma tendencję malejącą. Związane jest to z mniejszą masą atomową Co (58,69 u) w porównaniu z zamienianymi atomami Zn (65,38 u) w $Zn_{1-x}Co_xO$ (tab. 3) oraz możliwością wystąpienia większej ilości defektów na powierzchni cząstek wraz ze wzrostem domieszki. Średnia wielkość cząstek $Zn_{1-x}Co_xO$, wyliczona z powierzchni właściwej, wynosiła 30-32 nm. Na podstawie analizy dyfraktogramów XRD wyznaczono rozkład wielkości krystalitów dla $NZn_{1-x}Co_xO$ (rys. 8). Materiał charakteryzował się średnią wielkością cząstek od 26 nm do 29 nm (tab. 3), o wąskim rozkładzie, który mieścił się w przedziale od 10 nm do 60 nm. Dokonane obliczenia średniej wielkości krystalitów (XRD) pokrywają się z dokładnością 4-6 nm ze średnimi wielkościami cząstek obliczonymi na podstawie powierzchni właściwej, co potwierdza, że nanoproszek jest monokryształiczny i nie tworzy agregatów.

PODSUMOWANIE

Opracowano metodę mikrofalowej syntezy solwotermalnej $NZn_{1-x}Co_xO$ z nominalną zawartością domieszki od 1% do 15% molowych Co^{2+} , używając jako prekursorów octanów cynku i kobaltu rozpuszczonych w glikolu etylenowym. Otrzymano czysto fazowe kryształiczne $NZn_{1-x}Co_xO$ o strukturze wurcytu z heksagonalną budową komórki.

$Zn_{1-x}Co_xO$ charakteryzowały się średnim rozmiarem cząstek 30 ± 2 nm, rozwiniętą powierzchnią właściwą 38 ± 1 m²/g oraz gęstością wynoszącą około 5,2 g/cm³. Nie zaobserwowano wpływu wzrostu zawartości domieszki kobaltu (II) na sferyczną morfologię cząstek $Zn_{1-x}Co_xO$. Wyniki potwierdzają użyteczność opracowanej metody dla otrzymywania jednorodnych $NZn_{1-x}Co_xO$ o wąskim rozkładzie wielkości cząstek przy zawartości domieszki sięgającej do 15% molowych.

PODZIĘKOWANIA

Przedstawione wyniki badań naukowych realizowano w ramach projektu NanoFATE. Projekt NanoFATE był finansowany ze środków siódmego programu ramowego w zakresie badań, rozwoju technologicznego i demonstracji (7PR) Unii Europejskiej, na podstawie umowy numer CP-FP 247739.

LITERATURA

- Future Markets Inc. (2014), „The Global Market for Zinc Oxide Nanoparticles”, Region: Global, ID: 2822612.
- Wang Z. L. (2004), „Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16, s. 829-858, DOI: 10.1088/0953-8984/16/25/R01.
- Zhang L., Jiang Y., Ding Y., Povey M., York D. (2007), „Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids)”, *Journal of Nanoparticle Research*, 9, s. 479-489, DOI: 10.1007/s11051-006-9150-1.
- Huang Y., Lenaghan S. C., Xia L., Burriss J. N., Stewart Jr C. N., Zhang M. (2013), „Characterization of physicochemical properties of ivy nanoparticles for cosmetic application”, *Journal of Nanobiotechnology*, 11:3, DOI:10.1186/1477-3155-11-3.
- Kumar S. S., Venkateswarlu P., Rao V. R., Rao G. N. (2013), „Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles”, *International Nano Letters*, 3:30, DOI: 10.1186/2228-5326-3-30.
- Morkoc H., Ozgur U. (2009), „Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology”, WILEY, ISBN: 978-3-527-40813-9.
- Boutard T., Rousseau B., Couteau C., Tomasoni C., Simonnard C., C. Jacquot C., Coiffard L.J.M., Konstantinov K., Devers T., Roussakis C. (2013) „Comparison of photoprotection efficiency and antiproliferative activity of ZnO commercial sunscreens and CoO_2 ”, *Materials Letters*, 108, s. 13-16, DOI: 10.1016/j.matlet.2013.06.085.
- Ozgun U., Hofstetter D., Morkoc H. (2010), „ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects”, *Proceedings of the IEEE*, 98/7, s. 1255-1268, DOI: 10.1109/JPROC.2010.2044550.
- Vidor F.F., Wirth G.I., Hilleringmann U. (2014) „Low temperature fabrication of a ZnO nanoparticle thin-film transistor suitable for flexible electronics”, *Microelectronics Reliability*, 54, s. 2760-2765, DOI: 10.1016/j.microrel.2014.07.147.
- Raveau B., Seikh M. (2012) „Cobalt Oxides: From Crystal Chemistry to Physics”, WILEY, ISBN: 978-3-527-33147-5.
- Mizerski W. (2003), „Tablice Chemiczne”, Wydanie III, Adamantan, ISBN 83-7350-03106.
- Gaspeil G., Dutta P., Manivannan A. (2005), „A Room-Temperature and Microwave Synthesis of M-Doped ZnO (M=Co, Cr, Fe, Mn & Ni)”, *Journal of Cluster Science*, 16/4, s. 523-536, DOI: 10.1007/s10876-005-0024-y.
- Ivill M., Pearton S. J., Rawa S., Leu L., Sadik P., Das R., Hebard A. F., Chisholm M., Budai J. D., Norton D. P. (2008) „Structure and magnetism of cobalt-doped ZnO thin films”, *New Journal of Physics*, 10, DOI: 10.1088/1367-2630/10/6/065002.
- Ahmad T., Khatoun S., Coolahan K. (2013), „Optical, magnetic and structural characterization of $Zn_{1-x}Co_xO$ nanoparticles synthesized by solvothermal method” *Bulletin of Materials Science*, 36, s. 997-1004.

- de Godoy M.P.F., Mesquita A., Avansi W., Neves P.P., Chitta V.A., Ferraz W.B., Boselli M.A., Sabioni A.C.S., de Carvalho H.B. (2013), *Evidence of defect-mediated magnetic coupling on hydrogenated Co-doped ZnO*, Journal of Alloys and Compounds, 555, s. 315–319, DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.11.105.
- Djaja N., Montja D., Saleh R. (2013) „*The Effect of Co Incorporation into ZnO Nanoparticles*”, Advances in Materials Physics and Chemistry, 3/1, s. 33-41, DOI : 10.4236/ampc.2013.31006.
- Łojkowski W., Gedanken A., Grzanka E., Opalińska A., Strachowski T., Pielaszek R., Tomaszewska-Grzeda A., Yatsunenکو S., Godlewski M., Matysiak H., Kurzydowski K. J. (2009), „*Solvothermal synthesis of nanocrystalline zinc oxide doped with Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ and Cr³⁺ ions*”, Journal of Nanoparticle Research, 11/8, s. 1991-2002, DOI: 10.1007/s11051-008-9559-9.
- Kuryliszyn-Kudelska I., Hadzic B., Sibera D., Romcevic N., Romcevic M., Narkiewicz U., Łojkowski W., Arciszewska M., Dobrowolski W. (2013), „*Magnetic properties of ZnO(Co) nanocrystals*”, Journal of Alloys and Compounds, 561, s. 247-251, DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.178.
- Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. (2014), „*Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review*”, Materials, 7, s. 2833-2881, DOI: 10.3390/ma7042833.
- Łojkowski W., Leonelli C., Chudoba T., Wojnarowicz J., Majcher A., Mazurkiewicz A. (2014), „*High-Energy-Low-Temperature Technologies for the Synthesis of Nanoparticles: Microwaves and High Pressure*”, Inorganics, 2/4, s. 606-619, DOI :10.3390/inorganics2040606.
- Wojnarowicz J., Chudoba T., Smoleń D., Łojkowski W., Majcher A., Mazurkiewicz A. (2014), „*Przykłady otrzymania nanocząstek z wykorzystaniem mikrofalowej solwotermalnej syntezy MSS*”, Szkło i Ceramika, 65/6, s. 8-11.
- Byrappa K., Adschiri T. (2007), „*Hydrothermal technology for nanotechnology*” Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 53, s. 117-166, DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001.
- Lai J., Niua W., Luque R., Xua G. (2015), „*Solvothermal synthesis of metal nanocrystals and their applications*”, Nano Today , 439, DOI: 10.1016/j.nantod.2015.03.001.
- Kharisov B. I., Kharissova O. V. , Ortiz Méndez U. (2012), *Microwave Hydrothermal and Solvothermal Processing of Materials and Compounds*, The Development and Application of Microwave Heating, 5, s. 107-140, DOI: 10.5772/45626.
- Djerdj I., Jagličić Z., Arçonde D., Niederberger M. (2010), „*Co-Doped ZnO nanoparticles: Minireview*” Nanoscale, 2, s. 1096-1104, DOI: 10.1039/CONR00148A.
- Pan F., Song C., Liu X.J., Yang Y.C., Zeng F. (2008), „*Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films*”, Materials Science and Engineering, 62/1, s. 1-35, DOI: 10.1016/j.mser.2008.04.002.
- Mesaros A., Ghitulica C. D., Popa M., Mereu R., Popa A., Petrisor Jr. T., Gabor M., Cadis A. I., Vasile B. S. (2014), „*Synthesis, structural and morphological characteristics, magnetic and optical properties of Co doped ZnO nanoparticles*”, Ceramics International, 40, s. 2835-2846, DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.10.030.
- Hammad T. M., Salem J. K., Harrison R. G. (2013), „*Structure, optical properties and synthesis of Co-doped ZnO superstructures*”, Applied Nanoscience, 3/2, s. 133-139, DOI: 10.1007/s13204-012-0077-9.
- Hays J., Reddy K. M., Graces N. Y., Engelhard M. H., Shutthanandan V., Luo M., Xu C., Giles N C., Wang C., Thevuthasan S., Punnoose A. (2007), „*Effect of Co doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles*”, Journal of Physics: Condensed Matter, 19/26, DOI: 10.1088/0953-8984/19/26/266203.
- Pielaszek R. (2004) „*FW(1/5)/(4/5)M method for determination of the grain size distribution from powder diffraction line profile*”, Journal of Alloys and Compounds, 382/1-2, s. 128-132. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.05.040.
- Wejrzanowski T., Pielaszek R., Opalińska A., Matysiak H., Łojkowski W., Kurzydowski K.J. (2006), „*Quantitative methods for nanopowder characterization*”, Applied Surface Science, 253, s. 204-208, DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.05.089.
- Xu X., Cao C. (2010), „*Hydrothermal synthesis of Co-doped ZnO flakes with room temperature ferromagnetism*”, Journal of Alloys and Compounds, 501, s. 265-268, DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.04.086.
- Aplikacja webowa „*Nanopowder XRD Processor Demo pre- α -ver.0.0.8*”, <http://science24.com/xrd/>, © Pielaszek Research, dostęp: 23.05.2015.
- Serwer przeliczający dane „*Method FW1/4/5M of full Grain Size Distribution Determination*”, <http://science24.com/fw145m/>, © Pielaszek Research, dostęp: 23.05.2015.
- Birnboim A., Gershon D., Calame J., Birman A., Carmel Y., Rodgers J., Levush B., Bykov Y. V., Eremeev A. G., Holoptsev V. V., Semenov V. E., Dadon D., Martin P. L., Rosen M., Hutcheon R. (1998), „*Comparative Study of Microwave Sintering of Zinc Oxide at 2.45, 30, and 83 GHz*”, Journal of the American Ceramic Society, 81/6, s. 1493–1501, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02508.x.

Autorem wszystkich grafik jest Jacek Wojnarowicz

Zdjęcie próbek na rysunku 3: pomysł i przygotowanie próbek do zdjęć – Jacek Wojnarowicz, zdjęcia wykonał Jan Mizeracki, edytował mgr Roman Mukhovskiy, doktorant, pracownik Laboratorium Nanostruktur IWC PAN

Zdjęcie próbek na rysunku 7: pomysł i przygotowanie próbek do zdjęć – Jacek Wojnarowicz, zdjęcia wykonał i edytował mgr Roman Mukhovskiy, doktorant, pracownik Laboratorium Nanostruktur IWC PAN



S+C

Szkło i Ceramika

Szanowni Państwo – Profesorowie, Doktorzy, Doktoranci

Zachęcamy do nadsyłania publikacji. Także w języku angielskim.

Publikacja u nas to 4 pkt. w ocenie MNiSW. Szczegółowe informacje nt. przyjmowanych do druku tekstów znajdują Państwo na stronie szklo-ceramika.pl w zakładce „Dla Autorów”.

Z wyrazami szacunku,
Redakcja