

FORMAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ZnO ATRAVÉS DE UMA SIMPLES REAÇÃO QUÍMICA

M. Gusatti^{*1}, C. E. M. Campos², G. S. Barroso¹, R. Speckhahn¹, D. A. R. Souza¹, J. A. Rosário¹, L. A. Silva¹, R. B. Lima¹, H. G. Riella¹, N. C. Kuhnen¹

^{*}Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Campus Universitário, Trindade, Florianópolis, SC.

CEP: 88.040-900 - marivoneg@yahoo.com.br

¹Laboratório de Materiais e Corrosão, Depto de Engenharia Química, UFSC

²Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais, Depto de Física, UFSC

RESUMO

O interesse por materiais nanoestruturados com tamanho de grão menor que 100 nm tem aumentado expressivamente nos últimos anos. Dentre estes materiais, o ZnO vem sendo intensamente estudado em função das propriedades atrativas que apresenta e pelas numerosas possibilidades de aplicação em diversos campos tecnológicos. Neste trabalho, um método simples para a preparação de ZnO com tamanho de partícula nanométrico é apresentado. A síntese foi realizada na temperatura de 70°C, e nenhum processamento adicional foi efetuado. O material obtido foi caracterizado por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Tais técnicas indicaram que nanoestruturas de ZnO foram produzidas pelo método proposto, as quais apresentaram predominantemente a morfologia tipo bastão.

Palavras-chave: óxido de zinco, nanoestruturas, difração de raios-X

INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é uma das áreas do conhecimento que mais despertam a atenção de pesquisadores em todo o mundo devido às muitas inovações criadas com a redução do tamanho dos materiais até a escala nanométrica. Estas inovações

incluem propriedades muito peculiares, diferentes até mesmo do próprio material em escala maior. Um material é nanométrico quando seus elementos estruturais possuem pelo menos uma dimensão na escala nanométrica.

O óxido de zinco é um dos materiais mais estudados em nanotecnologia devido às suas propriedades atrativas. O ZnO possui estrutura wurtzita, densidade de 5,6 g/cm³ e parâmetros de rede iguais $a = 3,2539 \text{ \AA}$ e $c = 5,2098 \text{ \AA}$ ⁽¹⁾. Este material é um semicondutor notável, pois apresenta, entre outras marcantes propriedades, grande *band gap*, de 3,37 eV, em conjunto com uma alta energia de ligação de éxciton (60 meV), característica incomum em semicondutores ⁽²⁻³⁾. As propriedades do ZnO dependem rigorosamente de sua microestrutura incluindo, principalmente, o tamanho, a orientação e a morfologia do cristal ⁽⁴⁾. Este material possui diversas aplicações tecnológicas, tais como dispositivos opto-eletrônicos, catalisadores, cosméticos, sensores de gás, pigmentos e varistores ⁽⁵⁻⁸⁾.

Dentre as rotas físicas e químicas usuais da nanotecnologia para síntese de óxido de zinco, os métodos químicos se mostram mais interessantes devido a sua aplicabilidade em escala industrial ⁽⁹⁾. Estas metodologias costumam ser mais baratas e proporcionam resultados satisfatórios com a produção de partículas de boa uniformidade e reprodutibilidade ⁽¹⁰⁾. Porém, algumas rotas exigem condições severas de reação que não são desejáveis industrialmente, como altas temperaturas e pressões muito elevadas ou muito reduzidas.

Uma rota química muito promissora para a síntese de ZnO nanoestruturado é o método soloquímico. Este processamento é atraente devido às baixas temperaturas empregadas, tempo de reação curto, baixo custo e simplicidade ⁽¹¹⁾. A técnica soloquímica consiste na reação entre uma solução aquosa contendo o precursor (complexo de zinco) e uma solução alcalina, sob temperatura controlada ⁽¹²⁾. Apesar de muito eficiente, esta metodologia é pouco utilizada e, por isso, poucos estudos sobre esta técnica estão disponíveis na literatura.

Neste trabalho, um simples método soloquímico foi empregado para sintetizar nanoestruturas de ZnO. Uma solução 0,7 M de cloreto de zinco foi adotada como a solução precursora da síntese realizada na temperatura de 70°C. O pó obtido foi caracterizado por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Tais técnicas indicaram a formação do cristal $\text{Zn}_5(\text{OH}_8)\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que se decompõe parcialmente em nanoestruturas de ZnO com morfologia tipo bastão.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e hidróxido de sódio (NaOH) foram os reagentes utilizados na obtenção das nanoestruturas de ZnO. Estes reagentes são de grau analítico e foram utilizados sem nenhuma purificação adicional.

Para a produção destas nanoestruturas, foi utilizado basicamente um balão de destilação com três saídas (reator), um funil de separação e um agitador magnético com controle de temperatura. Uma solução precursora 0,7 M foi preparada pela diluição de cloreto de zinco em água deionizada, à temperatura ambiente. Uma solução alcalina 1,0 M foi obtida dissolvendo-se o hidróxido de sódio em água deionizada. A solução alcalina foi despejada no reator e aquecida até 70°C, sob constante agitação. Nesta temperatura, a solução precursora é adicionada lentamente no reator, sob vigorosa agitação.

Após o término da adição da solução precursora no reator, a suspensão formada permaneceu no reator por mais 2 horas, nas mesmas condições de temperatura e agitação. A suspensão final foi filtrada e lavada diversas vezes com água deionizada. O precipitado formado foi colocado em estufa a 65°C para secagem.

A caracterização do material foi realizada por difração de raios-X (DRX), usando o difratômetro da marca PanAnalytical X'pert PRO Multi-Purpose com radiação $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi efetuada utilizando um microscópio JEM-1011, operando a 100 kV, que possibilitou a determinação da morfologia e do tamanho das partículas do produto final.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estrutura cristalina da amostra formada em 70°C pela reação química entre NaOH e $ZnCl_2$ foi examinada por DRX (Fig. 1). O difratograma foi comparado com o difratograma padrão do ZnO disponível em Inorganic Crystal Structure Database (ICSD, cartão n° 57450) e mostra que o produto formado exhibe picos de difração característicos do ZnO com estrutura hexagonal wurtzita (grupo espacial $P6_3mc$) e parâmetros de rede $a = 3.25 \text{ \AA}$ e $c = 5.20 \text{ \AA}$. Porém, picos de difração da fase hexagonal do cristal $Zn_5(OH_8)Cl_2 \cdot H_2O$ (grupo espacial $R-3mH$) com parâmetros de

rede $a = 6,34 \text{ \AA}$ e $c = 23,64 \text{ \AA}$ (ICSD, cartão n° 16973) também foram detectados no material.

De acordo com trabalhos prévios, dependendo da concentração da solução precursora, as nanoestruturas preparadas por métodos químicos ou eletroquímicos podem apresentar em sua composição grãos de ZnO misturados com outras fases, tais como $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e $\text{Zn}_5(\text{OH}_8)\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁽¹³⁻¹⁴⁾. Estudos indicam que o composto $\text{Zn}_5(\text{OH}_8)\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é formado quando a concentração de íons Zn^{2+} é superior a 0,01 M ⁽¹⁵⁾, o que está em boa concordância com os resultados obtidos neste trabalho, que mostram o $\text{Zn}_5(\text{OH}_8)\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ produzido com uma solução 0,7 M de ZnCl_2 . Além disso, a formação deste composto também pode ser ocasionada pela baixa temperatura de reação usada neste procedimento de preparação. A literatura mostra que o $\text{Zn}_5(\text{OH}_8)\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pode ser totalmente decomposto em ZnO ao ser calcinado numa temperatura igual ou superior a 500°C ⁽⁴⁾.

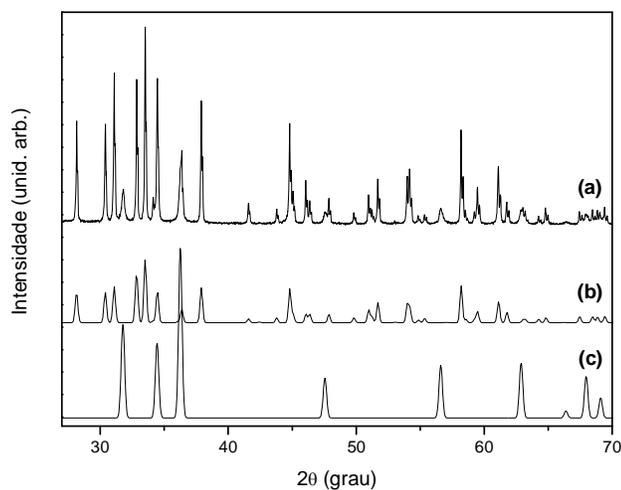


Figura 1 - Difratoograma do material formado em 70°C pelo processamento soloquímico: (a) experimental; (b) cartão ICSD n° 16973; (c) cartão ICSD n° 57450.

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi usada para examinar as características morfológicas do produto sintetizado a 70°C (Fig. 2). Na imagem TEM é possível observar claramente a presença de bastões, que é uma das morfologias características do ZnO. Estas nanoestruturas apresentam um diâmetro de partícula médio de 23 nm.

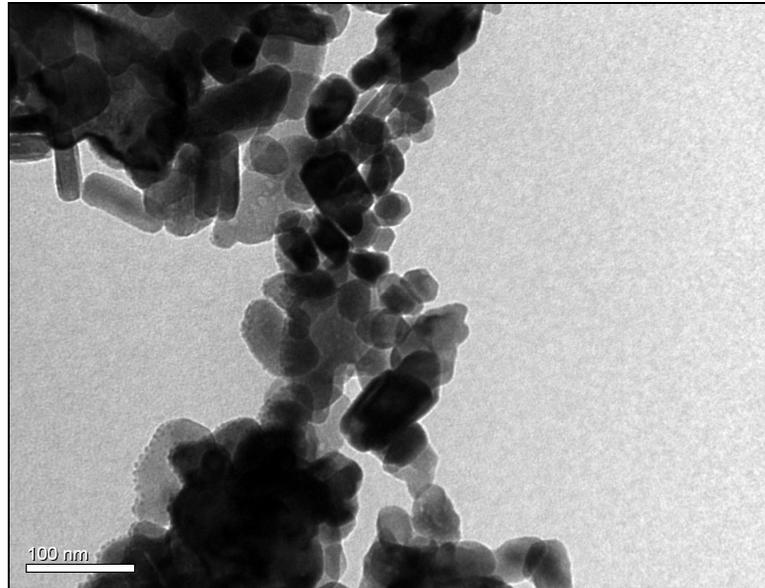


Figura 2 – Imagem de MET do material formado em 70°C.

CONCLUSÕES

Os resultados de difração de raios-X indicaram a formação de cristais de $Zn_5(OH_8)Cl_2 \cdot H_2O$ que foram parcialmente decompostos em nanoestruturas de ZnO. As nanoestruturas de ZnO obtidas possuem estrutura hexagonal wurtzita e morfologia do tipo bastão. O diâmetro médio da partícula do ZnO produzido em 70°C é de 23 nm. A temperatura da reação e a concentração do precursor têm grande importância no processo de formação do produto final.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) e ao Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX) da UFSC pelas medidas de MET e de DRX. Ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

(1) CAMPOS, L.C. ***Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase vapor***. 2006, 112p. Dissertação (Dissertação em Física) - Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG/MG, Belo Horizonte.

- (2) KUBOTA, J.; HAGA, K.; KASHIWABA, Y.; WATANABE, H.; ZHANG, B.P.; SEGAWA, Y. Characteristics of ZnO whiskers prepared from organic-zinc. **Appl. Surf. Sci.**, v.216, n.1-4, p.431-435, 2003.
- (3) FU, Y-S.; DU, X-W.; SUN, J.; SONG, Y-F.; LIU, J. Single-crystal ZnO cup based on hydrothermal decomposition route. **J. Phys. Chem.**, v.111, n.10, p.3863-3867, 2007.
- (4) DUAN, J-X.; WANG, H.; HUANG, X-T. Synthesis and characterization of ZnO ellipsoid-like nanostructures. **Chin. J. Chem. Phys.**, v.20, n.6, p.613-618, 2007.
- (5) DIAS, C.A.C.M.; PAES JÚNIOR, H.R. Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro. **Revista Matéria**, v.11, n.3, p. 267-272, 2006.
- (6) COSTA, A.C.F.M.; RAMALHO, M.A.F.; NEIVA, L.S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R.H.G.A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Rev. Eletrônica de Mat. e Proc.**, v.2.3, p.14-19, 2007.
- (7) KANADE, K.G.; KALE, B.B.; AIYER, R.C.; DAS, B.K. Effect of solvents on the synthesis of nano-size zinc oxide and its properties. **Mater. Res. Bull.**, v.41, n.3, p.590-600, 2006.
- (8) DUFFY, G.M.; PILLAI, S.C.; MCCORMACK D.E. A novel processing route for the production of nanoparticulate zinc oxide using an isophthalate precursor. **Smart Mater. Struct.**, v.16, n.4, p.1379-1381, 2007.
- (9) WU, C.; QIAO, X.; CHEN, J.; WANG, H.; TAN, F.; L, S. A novel chemical route to prepare ZnO nanoparticles. **Materials Letters**, v. 60, p. 1828-1832, 2006.
- (10) HU, Y.; CHEN, H.J. Preparation and characterization of nanocrystalline ZnO particles from a hydrothermal process. **J. Nanopart. Res.**, v.10, n.3, p.401-407, 2008.
- (11) GUSATTI, M.; ROSARIO, J.A.; BARROSO, G.S.; CAMPOS, C.E.M.; RIELLA, H.G.; KUHNEN, N.C. Synthesis of ZnO nanostructures in low reaction temperature. **Chemical Engineering Transactions**, v.17, p.1017-1022, 2009.
- (12) VAEZI, M.R.; SADRNEZHAAD, S.K. Nanopowder synthesis of zinc oxide via solochemical processing. **Materials & Design**, v.28, issue 2, p.515-519, 2007.
- (13) CHATTERJEE, A.P.; MITRA, P.; MUKHOPADHYAY, A.K. Chemically deposited zinc oxide thin film gas sensor. **J. Mater. Sci.**, v. 34, p.4225-4231, 1999.
- (14) RAKHSHANI, A.E. Boron-doped ZnO films grown by successive chemical solution deposition. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v.41, p.1-6, 2008.
- (15) PRADHAN, D.; LEUNG, K.T. Controlled growth of two-dimensional and one-dimensional ZnO nanostructures on indium tin oxide coated glass by direct electrodeposition. **Langmuir**, v. 24, p.9707-9716, 2008.

FORMATION OF ZnO NANOSTRUCTURES BY A SIMPLE CHEMICAL REACTION

ABSTRACT

The interest in nanostructured materials with grain size less than 100 nm has increased noticeably in recent years. Among these materials, ZnO has been intensively studied due to its attractive properties and the numerous possibilities of application in several technological fields. In this paper, a simple method for the preparation of nano-sized ZnO particles is presented. The synthesis was performed at the temperature of 70°C, and no additional processing was made. The material obtained was characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). These techniques indicated that the ZnO nanostructures were produced by the proposed method, which showed predominantly the rod-like morphology.

Key-words: zinc oxide, nanostructures, X-ray diffraction