

Artigo

Caracterização Estrutural, Morfológica e Magnética do Composto $Zn_{1-x}Co_xO$ Obtidos por Reação de Combustão

Vieira, D. A.;* Diniz, V. C. S.; Kiminami, R. H. G. A.; Cornejo, D. R.; Lima, V. E.; Costa, A. C. F. M.

Rev. Virtual Quim., 2016, 8 (6), 1805-1817. Data de publicação na Web: 26 de dezembro de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>

Structural, Morphological and Magnetic Characterization $Zn_{1-x}Co_xO$ Composed Obtained by Combustion Reaction

Abstract: This paper reports the morphological and structural characterization of the $Zn_{1-x}Co_xO$ composed ($x = 0.05; 0.075$ and 0.1 mol of Co) obtained by the combustion reaction method. The resulting powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption (BET), scanning electron microscopy (SEM) and magnetic characterization in vibrating sample magnetometer (VSM). XRD results show that all samples showed a single phase of ZnO with crystallite size between 21 and 27 nm. The micrographs show the formation of soft agglomerates in all samples, with a surface area (BET) of 10.8, 12.5 and 11.6 m^2/g for systems doped 0.05, 0.075 and 0.1 mol of Co, respectively. All composed evaluated showed paramagnetic behavior.

Keywords: Zinc oxide; combustion reaction; dopant.

Resumo

Este artigo relata a caracterização morfológica e estrutural do composto $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,05; 0,075$ and $0,1$ mol de Co) sintetizados pelo método de reação de combustão. As amostras resultantes foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), adsorção de nitrogênio (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e caracterização magnética em magnetômetro de amostra vibrante (MAV). Os resultados de DRX mostram que todas as amostras apresentaram a fase única do ZnO com tamanho de cristalito entre 21 e 27 nm. As micrografias mostram a formação de aglomerados moles em todas as amostras, com valor de área de superfície (BET) de 10,8; 12,5 e 11,6 m^2/g para os compostos dopados com 0,05; 0,075 e 0,1 mol de Co, respectivamente. Todos os compostos avaliados apresentaram comportamento paramagnético.

Palavras-chave: Óxido de zinco; reação de combustão; dopante.

* Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Elétrica, Campus Universitário I, CEP 58051-970, João Pessoa-PB, Brasil.

✉ deboralbq@hotmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20160121](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20160121)

Caracterização Estrutural, Morfológica e Magnética do Composto $Zn_{1-x}Co_xO$ Obtidos por Reação de Combustão

Débora A. Vieira,^{a,*} Verônica Cristhina S. Diniz,^b Ruth Herta G. A. Kiminami,^c Daniel R. Cornejo,^d Verônica Evangelista Lima,^e Ana Cristina F. M. Costa^b

^a Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Elétrica, Campus Universitário I, CEP 58051-970, João Pessoa-PB, Brasil.

^b Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP 58429-900, Campina Grande-PB, Brasil.

^c Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, Rodovia Washington Luís, km 235, CEP 13565-905, São Carlos-SP, Brasil.

^d Universidade de São Paulo, Instituto de Física, Rua do Matão Travessa R Nr.187, Cidade Universitária, CEP 05508-090, São Paulo-SP, Brasil.

^e Universidade Estadual da Paraíba, Departamento de Química, Rua Baraúnas, 351, Bairro Universitário, CEP 58429-500, Campina Grande-PB, Brasil.

* deboralbq@hotmail.com

Recebido em 21 de setembro de 2015. Aceito para publicação em 24 de dezembro de 2016

1. Introdução
2. Procedimento Experimental
3. Resultados e Discussão
4. Conclusões

1. Introdução

O ZnO é um material semicondutor com banda proibida larga (3,2 eV), com alta estabilidade química e propriedades fotoelétrica e piezoelétrica. Na natureza o ZnO é encontrado na forma de mineral avermelhado zincite.¹

Diversas aplicações do ZnO são decorrentes das boas propriedades elétricas, mecânicas, físicas e ópticas e que são

atraentes para diversas aplicações, tais como: condutor elétrico, aditivo para borracha, semicondutor, células solares, sensores de gases, sonda ótica, indústria farmacêutica e de cosméticos, materiais bloqueadores de radiação UV, no processo de dessulfuração em plantas químicas, entre outros. Esse material quando produzido em forma de nanopartículas pode apresentar algumas mudanças em suas propriedades, tais como área superficial, estrutura e composição.² As propriedades químicas e microestruturais do óxido de zinco dependem da rota processual,

das condições de processo, dos precursores utilizados e da concentração dos reagentes.

Atualmente o desenvolvimento de processos alternativos para produção de pós de ZnO buscam um baixo custo e obtenção de produtos finais puros em escala nanométrica.

Oxido de zinco (ZnO), está emergindo como material de grande potencial para aplicações tecnológicas, tais como diodos emissores de luz (LEDs), spintrônica, Semicondutores magnéticos diluídos (SMD), sensores de gás e filmes transparentes condutores.³⁻⁷ O ZnO energia de ligação dos éxcitons (60 meV), grande descontinuidade de energia (*band gap*) de (3,437 eV em 2K), elevada atividade óptica e luminescente. Algumas aplicações optoeletrônicas de ZnO coincidem com as do GaN, que tem uma faixa larga similar (~ 3,4 eV em 2K). Comparado com o GaN, o ZnO tem uma energia maior de ligação, o que resulta na emissão brilhante de ZnO, à temperatura ambiente.⁸ Outras propriedades de ZnO favoráveis para aplicações eletrônicas incluem a sua estabilidade à radiação de alta energia e ao ataque químico úmido.⁹

O ZnO é atualmente, o candidato mais promissor na área de lasers aleatórios (Random Lasers - RL) para produzir uma fonte de laser UV eletronicamente bombeada.¹⁰ Portanto, o ZnO pode ser usado em um grande número de áreas e destaca-se por ser barato, relativamente abundante, quimicamente estável, fácil de preparar, e não tóxico. Os pós de ZnO são muito importantes devido a interessantes propriedades tais como piezeletricidade, piroelétrica, dielétrica, óptica-acústica, eletro-óptica, fotoeletroquímica, semicondução e propriedades elétricas, vem sendo utilizado na produção de tintas anticorrosivas, pigmentação de cerâmicas, fotocatalise, varistores e em novas aplicações em optoeletrônica, sensores químicos, transdutores, cosméticos e área médica.¹¹⁻¹⁹

O ZnO, com estrutura típica da zincita é um semicondutor extrínseco do tipo *n* que cristaliza no sistema cristalino hexagonal,

coloração branca e se decompõe a pressão atmosférica em temperaturas superiores a 2070K.²⁰ Os valores dos parâmetros de rede para este material são $a = 3,2539$ e $c = 5,2098$ Å (de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 36-1451). O átomo de zinco está no centro de um tetraedro distorcido, coordenado a quatro oxigênios vizinhos. Esta estrutura proporciona a incorporação de impurezas, contaminantes ou dopantes em seu retículo, ou também podem surgir devido a processos de migração de átomos do próprio composto nos interstícios, denominado de defeitos nativos.²¹

A dopagem de ZnO pode ser feita com elementos tais como B, Al, Ga, In, Sb, Bi e Co, os quais alteram as características elétricas, como a redução da resistividade do material final. Esse processo de dopagem pode ser aplicado principalmente em filmes finos, pois representam uma alternativa de baixo custo para a produção de materiais semicondutores, transparentes e quimicamente estáveis, os quais são utilizados como dispositivos eletroluminescentes.²²

O uso de dopantes no ZnO vem sendo alvo de profundas investigações, principalmente em aplicações como varistor, filme fino, SMDs e fotocatalise, porém, na maioria dos casos não é perfeitamente estabelecido a relação da estrutural e morfologia destes materiais obtidos com elementos dopantes e métodos de síntese experimentais completamente diferentes.²³

As propriedades elétricas do óxido de zinco dependem da microestrutura final do material que pode ser controlada por diversos parâmetros físico-químicos, tais como processamento utilizado, temperatura de sinterização, taxa de aquecimento e resfriamento e natureza química dos dopantes.²¹

A literatura reporta vários métodos de síntese química para obtenção dos pós de ZnO, entre eles, hidrotérmica, sol-gel, sonoquímico, precipitação, método Pechini e reação de combustão.^{12,24-28} Porém, nas últimas décadas o método de reação de

combustão via fase líquida tem se destacado como uma técnica promissora para a preparação de materiais cerâmicos, incluindo o ZnO, com elevado grau de pureza, rapidez, simplicidade e formação de nanopartículas, monofásicos.

Este trabalho objetiva investigar a síntese por combustão do ZnO dopado com Co (0,05; 0,075 e 0,1 mol) e avaliar a influência do dopante na estrutura, morfologia e característica magnética do ZnO obtido via reação de combustão usando ureia como combustível.

2. Procedimento Experimental

Para a síntese das amostras foram utilizados os reagentes químicos: nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), e nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como fonte de cátions e agente oxidante. A ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) foi utilizada como agente redutor (combustível). As composições foram definidas de acordo com a estequiometria estabelecida com base na teoria dos propelentes e explosivos,²⁹ de modo a formar uma solução redox. A mistura redox dos nitratos metálicos e ureia, foi colocada em um cadinho de sílica vítrea e submetida ao aquecimento prévio em placa aquecedora a uma temperatura de 480 °C. No momento em que a reação apresentou uma intensa liberação de gases, a mistura foi introduzida em forno resistivo mufla (modelo EDG 3000) temperatura pré-determinada de 500 °C até a auto-ignição ocorrer (combustão). O produto resultante na estrutura de flocos porosos, de coloração verde-escura foi desaglomerado em peneira malha 325 (abertura 44 µm).

As amostras resultantes foram caracterizadas por meio de difração de raios X (DRX), para identificação das fases presentes, cálculo de parâmetros de rede e do tamanho de cristalito pelo alargamento

do pico de difração de maior intensidade da fase majoritária, usando a fórmula de Scherrer.³⁰ Foi usado difratômetro de raios X Shimadzu (modelo XRD-6000, radiação Cu K α) que opera com tubo de cobre a uma voltagem de 40 kV com 30 mA de corrente. Os parâmetros de rede foram obtidos através da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff.³¹ Área superficial específica foi determinada por adsorção de nitrogênio utilizando a técnica desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET) no equipamento Micromerictis, modelo Gemini – 2370. O tamanho de partícula foi calculado a partir dos dados de área superficial por meio da equação proposta por Reed *et al.*, (1995)³² considerando o fator 6 para partículas de formato esférico:

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{D_t \times S_{\text{BET}}}$$

em que: D_{BET} = diâmetro esférico equivalente (nm); D_t = densidade teórica (5,675 g/cm³ ficha JCPDF 36-1451); S_{BET} = área superficial (m²/g). A morfologia dos aglomerados de partículas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um Microscópio Philips, modelo XL30 FEG. Os parâmetros magnéticos foram obtidos a partir da curva M-H utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) em temperatura ambiente.

3. Resultados e Discussão

Na Figura 1 encontram-se os difratogramas de raios X das amostras de Zn_{1-x}Co_xO para x = 0,05; 0,075 e 0,1 mol de Co. Pode-se constatar que, para todos os difratogramas de raios X observou-se a presença de picos bem definidos característicos da fase de ZnO identificado pela ficha cristalográfica JCPDF 36-1451.

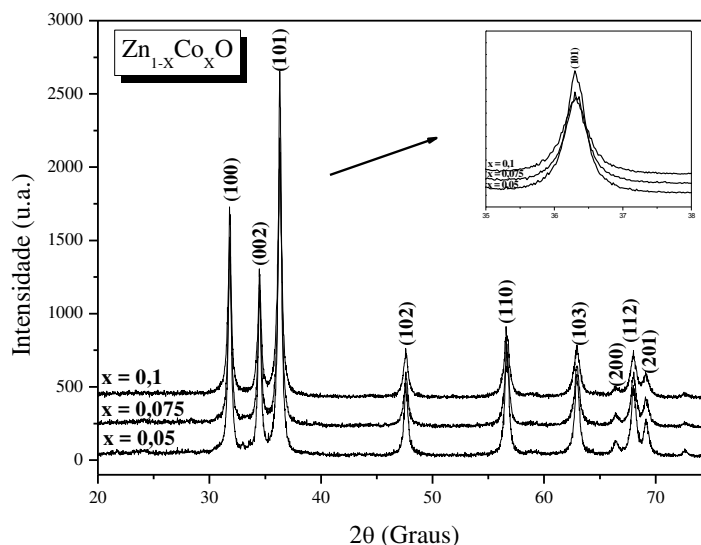


Figura 1. Difratogramas de raios-X das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ para $x = 0,05$; $0,075$ e $0,1$ mol de Co

Fu *et al.*, (2013),³³ obtiveram $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,01, 0,05, 0,1$), sintetizados pelo método hidrotérmico, a $160\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas, e observaram mediante os difratogramas de raios X que a amostra obtida com $x = 0,01$ foi monofásica identificando apenas a presença dos picos referentes a fase wurtzita, o ZnO com dopagem a partir de $0,05$ mol de Co, apresentou traços fracos de impurezas que foram atribuídos à contribuição de $Co(OH)_2$ e são marcadas como impureza, mostrando claramente que o ZnO dopado com Co preparado sob a condição hidrotérmica de $160\text{ }^\circ\text{C}$, a solubilidade sólida de átomos de Co na matriz de ZnO é inferior. Este resultado sugere que a solubilidade sólida de átomos de Co em ZnO matriz poderia ser maior se o tempo de processo hidrotérmico for mais longo.

Porém Ahmed *et al.*, (2012),³⁴ avaliando o efeito da dopagem de ZnO, com íons de Co ($Zn_{1-x}Co_xO$ ($0.0 \leq x \leq 0.1$)), obtidos por reação de combustão usando glicina como combustível, observaram claramente que todas as amostras apresentaram uma natureza monofásica com estrutura wurtzita hexagonal. Não foi detectado, nenhuma fase secundária, assim, indicou que o dopante Co

foi incorporado a rede como um átomo substitucional.

O mesmo comportamento observado por Ahmed *et al.*, (2012)³⁴ foi observado nas amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,05$; $0,075$ e $0,1$ mol de Co), deste trabalho obtidas por reação de combustão, em que mesmo com o aumento da dopagem de Co, as amostras não apresentaram fase secundária, e as intensidades dos picos nos padrões de difração das amostras se tornam mais fracas, quando comparadas umas as outras com o aumento da concentração do dopante, Co adicionado ao ZnO, indicando que o dopante reduz a cristalinidade de ZnO, mostrando que o método foi adequado para a obtenção do ZnO dopado com Co, em que os íons Co^{2+} substituíram sistematicamente os íons Zn^{2+} nos nanocristais de ZnO sem alterar a estrutura wurtzita (JCPDS N° 36-1451), que pode ser atribuído ao raio iônico próximos entre Co^{2+} ($0,58\text{ \AA}$) e Zn^{2+} ($0,60\text{ \AA}$), sem formar fase secundária.

A Tabela 1 mostra os resultados de tamanho de cristalito, e parâmetro de rede para as amostras resultantes da reação de combustão do $Zn_{1-x}Co_xO$ para $x = 0,05$; $0,075$ e $0,1$ mol de Co.

Tabela 1. Tamanho de cristalito e parâmetros de rede das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ para $x = 0,05; 0,075$ e $0,1$ mol de Co

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetros de Rede* (Å)
0,05	27	a = b = 3,251 e c = 5,205
0,075	25	a = b = 3,250 e c = 5,204
0,1	21	a = b = 3,250 e c = 5,205

*Parâmetros de rede teóricos: (JCPDF 36-1451) (a = b = 3,249 e c = 5,206).

Podemos observar de modo geral um decréscimo no valor do tamanho de cristalito com o aumento da concentração do dopante, ou seja, ocorreu uma redução de aproximadamente 8,3 e 17,5 % com o aumento da concentração do Co de 0,05 para 0,075 e de 0,075 para 0,1 mol, respectivamente. Este comportamento pode

ser atribuído a substituição sistemática dos íons de Zn^{2+} pelos íons Co^{2+} na rede cristalina do ZnO.

A Tabela 2 mostra os valores de área superficial, tamanho de partícula calculado a partir do BET, tamanho de cristalito e ($T_{p(BET)}/T_{c(DRX)}$) das amostras de ZnO dopadas com Co.

Tabela 2. Área superficial, tamanho de partícula (BET), tamanho de cristalito e ($T_{p(BET)}/T_{c(DRX)}$)

Amostra	Área Superficial (m^2/g)	Tamanho de Partícula (BET) (nm)	Tamanho de cristalito (nm)	($T_{p(BET)}/T_{c(DRX)}$)
0,05	10,83	98	27	3,6
0,075	12,57	84	25	3,3
0,1	11,66	91	21	4,4

Os valores de área superficial das amostras de ZnO dopadas com Co apresentaram uma pequena oscilação com o aumento da concentração, sendo de uma forma geral bastante próximos. O tamanho de partícula calculado a partir dos dados de área superficial variou de 84 a 98 nm. Inicialmente diminuindo de 14,3% com o aumento da concentração de Co, de 0,05 para 0,075 mol, e aumentando e, 7,7 %, quando correlacionado a concentração do dopante Co, de 0,075 para 0,1 mol. A razão ($T_{p(BET)}/T_{c(DRX)}$) do tamanho de partícula em

relação ao tamanho de cristalito, indicam que as amostras são constituídas por partículas policristalinas, ou seja, a razão variou de 3,3 a 4,4, evidenciando um número de aproximadamente 3 a 4 cristais por partícula. Estes dados, indicam que o aumento da concentração de Co na rede do ZnO não alterou de modo significativo a morfologia das amostras.

Na Figura 2 encontra-se ilustrado as curvas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras resultantes da reação de combustão do $Zn_{1-x}Co_xO$ para $x = 0,05; 0,075$

e 0,1 mol de Co. De acordo com a classificação IUPAC (*International Union Pure and Applied Chemistry*) as isotermas são do tipo II com loop de histerese H1, as quais

caracterizam materiais não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos (2-50 nm) ou macroporos (> 50 nm) com formato regular do tipo cilíndrico ou poliédrico.

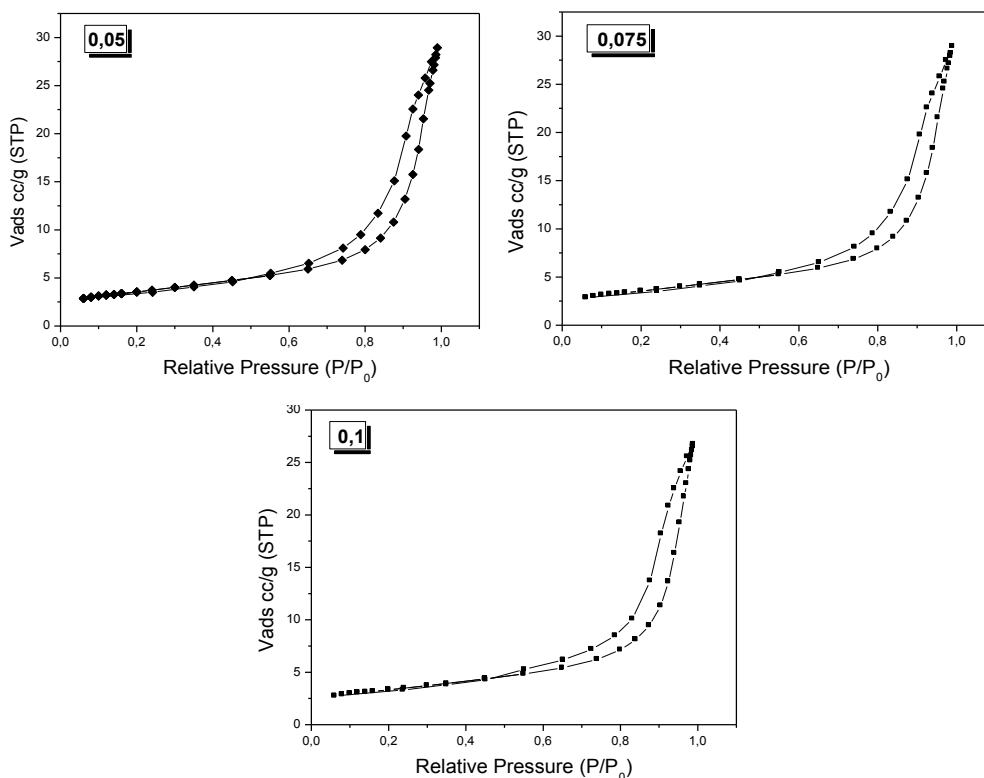


Figura 2. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio do ZnO dopado: (a) 0,05; (b) 0,075 e (c) 0,1 mol de Co

Na Figura 3 encontra-se a morfologia das amostras de ZnO dopadas com Co obtidos por reação de combustão.

Todas as amostras apresentaram morfologia com tamanho de partícula de grandeza nanométrica. Porém as amostras de ZnO com concentração 0,05 mol de Co formou aglomerados na forma de placas irregulares, com a presença de aglomerados pequenos com formato de placas

longitudinais e constituídas de partículas fortemente ligadas (início de pré-sinterização e sem presença de porosidade interpartícula). Para as concentrações de 0,075 e 0,1 mol de Co observou-se a formação de aglomerados moles na forma de flocos porosos constituídos de partículas pequenas ligadas por forças intermoleculares fracas (partículas não pré-sinterizadas e com presença de porosidade interpartícula).

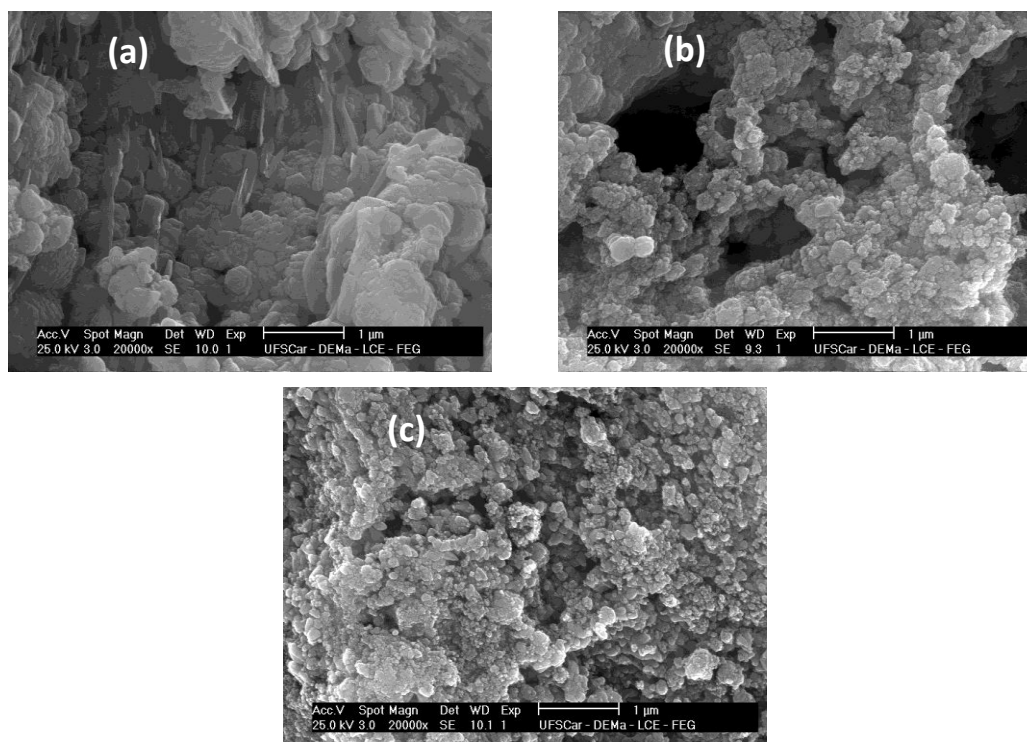


Figura 3. Micrografia das amostras de ZnO dopado com Co; (a) 0,05; (b) 0,075, e (c) 0,1 mol

Xu e Cao (2010),³⁵ sintetizaram $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x \leq 0,15$), pelo método hidrotérmico, investigando a dependência da concentração do dopante no ferromagnetismo do ZnO, obtiveram flocos de superfície porosa e áspera, na forma de placas longitudinais. Xu *et al.*, (2010),³⁶ obtiveram ZnO dopado com Co em diferentes concentrações (0; 0,5; 1; 3 e 5 % mols) pelo método hidrotérmico, as amostras obtidas apresentaram morfologia em formato esférico, superfície áspera e diâmetros variando de 100 a 300 nm, e observou que o tamanho das partículas diminuíram com o aumento da concentração de Co. Rasouli e Moeen (2011),³⁷ investigaram o efeito dos combustíveis, ácido cítrico e glicina, e a mistura na estrutura e morfologia do ZnO dopados com cobalto obtidos por reação de combustão, e observaram que as amostras resultantes da reação, em que usou uma razão dos combustíveis 75 e 25 % de ácido cítrico e glicina, respectivamente, foram formados de partículas semi-esférica e fracamente aglomeradas, essa morfologia foi atribuída ao efeito inerente dos combustíveis orgânicos. O

tamanho e a morfologia das amostras foram alterados pelo aumento do teor de glicina, no caso em que se usou 100 % de glicina, a morfologia apresentou a formação de esponjas porosas. Isso está relacionado com a maior quantidade de gases de escape liberados da reação de combustão, proporcionado pelo combustível, glicina. Estes aspectos são similares aos do $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,05; 0,075$ e $0,1$ mol de Co), obtido por reação de combustão usando a ureia como combustível reportados neste trabalho.

Na Figura 4 encontra-se o laço de histerese em função do campo magnético ($M \times H$) das amostras do composto de $Zn_{1-x}Co_xO$ com $x = 0,05; 0,075$ e $0,1$ mol de Co. Todos os compostos analisados exibiram amostras com comportamento paramagnético, que, embora não apresentam magnetização espontânea, quando são submetidos a um campo magnético, magnetizam-se no mesmo sentido desse campo, de forma linear, com magnetização reversível passando pela origem, ou seja, com magnetização remanente e campo coercitivo igual a zero.

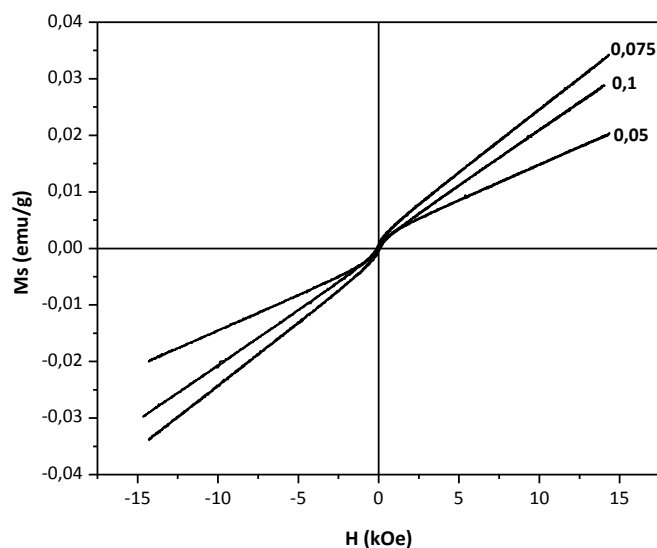


Figura 4. Laço de histerese das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ com $x=0,05$; $0,075$ e $0,1$ mol

A literatura relata, na grande maioria, amostras de ZnO dopadas com Co, em diversas concentrações, e obtidas por vários métodos de síntese, como sendo ferromagnéticas,³⁸⁻⁴⁰ porém, Kshirsagar *et al.*, (2007)⁴¹ obtiveram nanocristais de ZnO dopados com Co^{2+} (nas concentrações de 0; 0,007; 0,009 e 0,03 mol), através de uma reação química de alta temperatura, resultando em amostras com tamanho de cristalito em torno de $6,0 \pm 0,5$ nm, sendo que nas concentrações de 0 e 0,007 mol de Co os autores reportaram que as amostras apresentaram um comportamento paramagnético a temperatura ambiente, enquanto que as amostras com concentração de 0,009 e 0,03 mol de Co apresentaram comportamento ferromagnético com magnetização de saturação de $0,11 \mu B/Co$ e $0,75 \mu B/Co$, respectivamente, e coercitividade igual de 436,03 Oe. Então, comparando estes resultados com relatado neste trabalho verificou-se que mesmo com valor de dopagem de Co e tamanho de cristalito superior ao reportado por Kshirsagar *et al.* (2007)⁴¹ as amostras sintetizadas por reação de combustão apresentaram todas comportamento paramagnético. Este comportamento pode ser atribuído a presença de vacâncias nos interstícios do ZnO, indicando que uma parte dos íons dopantes não contribuem para o

ordenamento ferromagnético. XU *et al.*, (2011)⁴² sintetizou $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ pelo método de co-precipitação e posteriormente calcinação em diferentes (300, 600 e 800 °C) com atmosfera de ar e de gás Ar, e observou que as amostras apresentam diferentes concentrações de vacância de oxigênio. Essas vacâncias desempenham um papel importante na origem magnética de semicondutores magnéticos diluídos. Em baixa concentração de vacância de oxigênio, o ZnO dopado com Co apresenta comportamento ferromagnético e o ferromagnetismo aumenta com o aumento da concentração de vacâncias de oxigênio. Por outro lado, também notar-se que o paramagnetismo em vez de ferromagnetismo é observado quando uma concentração muito elevada de vacâncias oxigênio está presente nas amostras de ZnO dopados com Co, devido à concorrência ferromagnética, antiferromagnética porque a concentração de vacâncias oxigênio muito elevada irá dar origem a um comportamento antiferromagnéticas nos óxidos. Como resultado, a interação antiferromagnética elimina o acoplamento ferromagnético, o que resulta no desaparecimento do ferromagnetismo nas amostras de ZnO dopados com Co. Portanto, o ferromagnetismo é afetado pelas quantidades de defeitos estruturais, que

dependem sensivelmente da atmosfera e temperatura de calcinação.

A Tabela 3 mostra os parâmetros magnéticos obtidos a partir das curvas de histerese das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$.

Tabela 3. Parâmetros de histerese das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ com concentração de $x = 0,05; 0,075$ e $0,1$ mol

Amostra	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (KOe)	Wb (emu/g x KOe)
0,05	0,020	0,00	0,00	0,15
0,075	0,034	0,00	0,00	0,25
0,1	0,028	0,00	0,00	0,20

As amostras apresentaram magnetização de 0,020; 0,034 e 0,028 emu/g, para as composições 0,05; 0,075 e 0,1 mols, respectivamente. Comparando com os resultados do composto de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,05; 0,075$ e $0,1$ mol), resultantes da reação de combustão, é possível observar que a magnetização de saturação ocorreu aleatoriamente, independente da concentração do dopante, Co, ocorreu apenas uma diferença na magnetização máxima da amostra com 0,075 mol de Co, que foi de 0,034 emu/g. Assim foi possível observar que o aumento da concentração não causou alterações nas características magnéticas das amostras e nem causou efeito significativo no ZnO.

tamanho das partículas das amostras variou entre 84 e 98 nm. Para todas as concentrações de Co avaliadas as amostras resultaram em comportamento paramagnético. De modo geral, a adição de Co a rede do ZnO em concentrações de 0,05; 0,075 e 0,1 mol sintetizadas por reação de combustão com ureia não causou mudanças significativas na estrutura e morfologia, assim como nos parâmetros magnéticos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

4. Conclusões

O método de síntese por reação de combustão se mostrou eficiente na obtenção de amostras de ZnO dopadas com Co monofásicas indicando que os íons Co^{2+} substituíram sistematicamente os íons Zn^{2+} nos nanocristais de ZnO sem alterar a estrutura. O tamanho de cristalito variou entre 21 e 27 nm

Todas as amostras apresentaram aglomerados na forma de placas irregulares, com a presença de aglomerados pequenos com formato de placas longitudinais e o

Referências Bibliográficas

- Guimarães, G. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Ouro Preto, 2013. [[Link](#)]
- Sánchez, F. A. L.; Takimi, A. S.; Rodembusch, F. S.; Bergmann, C. P. Photocatalytic activity of nanoneedles, nanospheres, and polyhedral shaped ZnO powders in organic dye degradation processes. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, 572, 68. [[CrossRef](#)]
- Li, Y.; Yao, B.; Deng, R.; Li, B.; Zhang, Z.; Shan, C.; Zhao, D.; Shen, D. A comparative study on electroluminescence from ZnO-

- based double heterojunction light emitting diodes grown on different lattice mismatch substrates. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *575*, 233. [CrossRef]
- ⁴ Saravanan, R.; Santhi, K.; Sivakumar, N.; Narayanan, V.; Stephen, A. Synthesis and characterization of ZnO and Ni doped ZnO nanorods by thermal decomposition method for spintronics application. *Materials Characterization* **2012**, *67*, 10. [CrossRef]
- ⁵ Murtaza, G.; Ahmad, R.; Rashid, M. S.; Hassan, M.; Hussain, A.; Khan, M. A.; Ehsan-Ul-Haq, M.; Shafique, M. A.; Riaz, S. Structural and magnetic studies on Zr doped ZnO diluted magnetic semiconductor. *Current Applied Physics* **2014**, *14*, 176. [CrossRef]
- ⁶ Han, S.; Huang, W.; Shi, W.; Yu, J. Performance improvement of organic field-effect transistor ammonia gas sensor using ZnO/PMMA hybrid as dielectric layer. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *203*, 9. [CrossRef]
- ⁷ Liu, W.-S.; Wu, S.-Y.; Hung, C.-Y.; Tseng, C.-H.; Chang, Y.-L. Improving the optoelectronic properties of gallium ZnO transparent conductive thin films through titanium doping. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, *616*, 268. [CrossRef]
- ⁸ Bakin, A. S.; Behrends, A.; Waag, A.; Lugauer, H.-J.; Laubsch, A.; Streubel, K. P. ZnO-GaN Hybrid Heterostructures as Potential Cost-Efficient LED Technology. *Proceedings of the IEEE* **2010**, *98*, 7. [CrossRef]
- ⁹ Li, C.; Liang, Z.; Xiao, H.; Wu, Y.; Liu, Y. Synthesis of ZnO/Zn₂SiO₄/SiO₂ composite pigments with enhanced reflectance and radiation-stability under low-energy proton irradiation. *Materials Letters* **2010**, *64*, 1972. [CrossRef]
- ¹⁰ Dupont, P.-H.; Couteau, C.; Rogers, D. J.; T  herani, F. H.; L  rondel, G. Waveguiding-assisted random lasing in epitaxial ZnO thin film. *Applied Physics Letters* **2010**, *97*, 261109. [CrossRef]
- ¹¹ Yu, D.; Wang, J.; Tian, J.; Xu, X.; Dai, J.; Wang, X. Preparation and characterization of TiO₂/ZnO composite coating on carbon steel surface and its anticorrosive behavior in seawater. *Composites Part B: Engineering* **2013**, *46*, 135. [CrossRef]
- ¹² Kiomarsipour, N.; Razavi, R. S. Hydrothermal synthesis of ZnO nanopigments with high UV absorption and vis/NIR reflectance. *Ceramics International* **2014**, *40*, 11261. [CrossRef]
- ¹³ Xie, J.; Wang, H.; Duan, M.; Zhang, L. Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method. *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 6358. [CrossRef]
- ¹⁴ Kharchouche, F.; Savary, E.; Thuault, A.; Marinel, S.; d'Astorg, S.; Rguiti, M.; Belkhat, S.; Courtois, C.; Leriche, A. Effects of microwave sintering on intrinsic defects concentrations in ZnO-based varistors. *Ceramics International* **2014**, *40*, 13697. [CrossRef]
- ¹⁵ Sood, A. K.; Wang, Z. L.; Polla, D. L.; Dhar, N. K.; Manzur, T.; Anwar, A. F. M. *Em ZnO Nanostructures for Optoelectronic Applications*; Sergiyenko, Oleg ed., InTech, 2011, cap. 9. [Link]
- ¹⁶ Xie, J.; Wang, H.; Duan, M. QCM chemical sensor based on ZnO colloid spheres for the alcohols. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *203*, 239. [CrossRef]
- ¹⁷ Zhou, X. S.; Zhang, J.; Hou, R.; Zhao, C.; Kirk, K. J.; Hutson, D.; Hu, P. A.; Peng, S. M.; Zu, X. T.; Fu, Y. Q. Electrode loading effect and high temperature performance of ZnO thin film ultrasonic transducers. *Applied Surface Science* **2014**, *315*, 307. [CrossRef]
- ¹⁸ Kuo, C.-L.; Wang, C.-L.; Ko, H.-H.; Hwang, W.-S.; Chang, K.-M.; Li, W.-L.; Huang, H.-H.; Chang, Y.-H.; Wang, M.-C. Synthesis of zinc oxide nanocrystalline powders for cosmetic applications. *Ceramics International* **2010**, *36*, 693. [CrossRef]
- ¹⁹ Machovsky, M.; Kuritka, I.; Bazant, P.; Vesela, D.; Saha, P. Antibacterial performance of ZnO-based fillers with mesoscale structured morphology in model medical PVC composites. *Materials Science and Engineering: C* **2014**, *41*, 70. [CrossRef] [PubMed]

- ²⁰ Campos, L. C.; Tonezzer, M.; Ferlauto, A. S.; Grillo, V.; Magalhães-Paniago, R.; Oliveira, S.; Ladeira, L. O.; Lacerda, R. G. Vapor–Solid–Solid Growth Mechanism Driven by Epitaxial Match between Solid AuZn Alloy Catalyst Particles and ZnO Nanowires at Low Temperatures. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 1499. [CrossRef]
- ²¹ Zanatta, C. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual Paulista, 2009. [Link]
- ²² Silva, R. F.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 2001. [Link]
- ²³ Wang, B.; Xia, C.; Iqbal, J.; Tang, N.; Sun, Z.; Lv, Y.; Wu, L. Influences of Co doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanorods synthesized by hydrothermal route. *Solid State Sciences* **2009**, *11*, 1419. [CrossRef]
- ²⁴ Aydemir, S.; Karakaya, S. Effects of withdrawal speed on the structural and optical properties of sol–gel derived ZnO thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2015**, *373*, 33. [CrossRef]
- ²⁵ Khataee, A.; Karimi, A.; Arefi-Oskoui, S.; Soltani, R. D. C.; Hanifehpour, Y.; Soltani, B.; Joo, S. W. Sonochemical synthesis of Pr-doped ZnO nanoparticles for sonocatalytic degradation of Acid Red 17. *Ultrasonics Sonochemistry* **2015**, *22*, 371. [CrossRef]
- ²⁶ Raoufi, D. Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method. *Renewable Energy* **2013**, *50*, 932. [CrossRef]
- ²⁷ Biasotto, G.; Ranieri, M. G. A.; Foschini, C. R.; Simões, A. Z.; Longo, E.; Zaghete, M. A. Gas sensor applications of zinc oxide thin film grown by the polymeric precursor method. *Ceramics International* **2014**, *40*, 14991. [CrossRef]
- ²⁸ Franco Jr., A.; Pessoni, H. V. S.; Soares, M. P. Room temperature ferromagnetism in Eu-doped ZnO nanoparticulate powders prepared by combustion reaction method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2014**, *355*, 325. [CrossRef]
- ²⁹ Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Pai Verneker, V. R. A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures. *Combustion Flame* **1981**, *40*, 71. [CrossRef]
- ³⁰ D. Louer, T. Roisnel, DICVOL91 for Windows, Laboratoire de Cristallographie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.
- ³¹ Klug, H. P.; Alexander, L. E.; *X-ray diffraction procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2a. ed., Wiley: New York, 1974.
- ³² REED, J. S. *Principles of Ceramics Processing*, 2a. ed. John Wiley & Sons: US, 1995.
- ³³ Fu, J.; Ren, X.; Yan, S.; Gong, Y.; Tan, Y.; Liang, K.; Du, R.; Xing, X.; Mo, G.; Chen, Z.; Cai, Q.; Sun, D.; Wu, Z. Synthesis and structural characterization of ZnO doped with Co. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *558*, 212. [CrossRef]
- ³⁴ Ahmed, F.; Kumar, S.; Arshi, N.; Anwar, M. S.; Koo, B. H.; Lee, C. G. Doping effects of Co²⁺ ions on structural and magnetic properties of ZnO nanoparticles. *Microelectronic Engineering* **2012**, *89*, 129. [CrossRef]
- ³⁵ Xu, X.; Cao, C. Hydrothermal synthesis of Co-doped ZnO flakes with room temperature ferromagnetism. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *501*, 265. [CrossRef]
- ³⁶ Xu, C.; Cao, L.; Su, G.; Liu, W.; Qu, X.; Yu, Y. Preparation, characterization and photocatalytic activity of Co-doped ZnO powders. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *497*, 373. [CrossRef]
- ³⁷ Rasouli, S.; Moeen, S. J. Combustion synthesis of Co-doped zinc oxide nanoparticles using mixture of citric acid–glycine fuels. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509*, 1915. [CrossRef]
- ³⁸ Lu, Z. L.; Bian, X. F.; Zou, W. Q.; Xu, M. X.; Zhang, F. M. The origin of ferromagnetism in Co-doped ZnO single crystalline films upon reducing annealings. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *492*, 31. [CrossRef]

³⁹ Patra, M. K.; Manzoor, K.; Manoth, M.; Vadera, S. R.; Kumar, N. Studies on structural and magnetic properties of Co-doped pyramidal ZnO nanorods synthesized by solution growth technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2009**, *70*, 659. [[CrossRef](#)]

⁴⁰ Hu, S.-J.; Yan, S.-S.; Zhao, M.-W.; Lin, X.-L.; Yao, X.-X.; Han, C.; Tian, Y.-F.; Chen, Y.-X.; Liu, G.-L.; Mei, L.-M. Investigating the ferromagnetic exchange interaction in Co-doped ZnO magnetic semiconductors. *Scripta Materialia* **2011**, *64*, 864. [[CrossRef](#)]

⁴¹ Kshirsagar, S. D.; Inamdar, D.; Gopalakrishnan, I. K.; Kulshreshtha, S. K.; Mahamuni, S. Formation of room-temperature ferromagnetic Zn_{1-x}Co_xO nanocrystals. *Solid State Communications* **2007**, *143*, 457. [[CrossRef](#)]

⁴² Xu, X.; Cao, C.; Chen, Z. Effects of temperature and atmosphere on the magnetic properties of Co-doped ZnO rods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2011**, *323*, 1886. [[CrossRef](#)]