

PŘÍPRAVA, VLASTNOSTI A VYUŽITÍ NANOSTRUKTUROVANÉHO ZnO

JINDŘICH LEITNER^a a DAVID
SEDMIDUBSKÝ^b

^a Ústav inženýrství pevných látek, ^b Ústav anorganické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
jindrich.leitner@vscht.cz

Došlo 17.9.15, přijato 21.12.15.

Klíčová slova: nanostrukturovaný ZnO, fázová přeměna, chemická stabilita, rozpustnost ZnO ve vodě, rozpustnost kovů v ZnO

Obsah

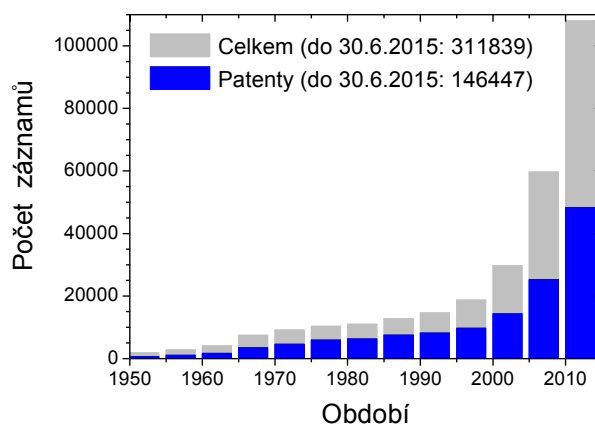
1. Úvod
2. Fyzikální a chemické vlastnosti makroskopického ZnO
3. Příprava nanostrukturovaného ZnO
4. Strukturní a chemická stabilita nanostrukturovaného ZnO
5. Rozpustnost nanostrukturovaného ZnO ve vodě a vodných roztocích
6. Rozpustnost kovů v nanostrukturovaném ZnO
7. Závěr

1. Úvod

Oxid zinečnatý ZnO, vyskytující se v přírodě jako minerál zinkit, patří v současné době mezi nejvyužívanější oxidové materiály. Nevědomky se s ním lidé setkávali již od starověku. Oxid zinečnatý byl identifikován jako složka repliky léčebného přípravku *Jasada Bhasma*, který byl v rámci tradičního indického lékařství *Ayurveda* připravován a aplikován v Indii před tisíci léty¹. Již ve starověku začali v Indii využívat při výrobě mosazi komplexní přírodní suroviny s obsahem zinku ve formě sulfidu, uhličitanu a oxidu zinečnatého². Cíleně začal být ZnO vyráběn a využíván až v novověku: počátky využití jako bílého pigmentu (zinková běloba) spadají do poloviny 19. století (1844), jako přísada při vulkanizaci kaučuku byl poprvé použit na počátku 20. století (1919). Z této doby pocházejí i první práce věnované stanovení základních fyzikálních parametrů ZnO a rovněž práce zaměřené na potenciální aplikace ZnO v elektronice a optoelektronice^{3,4}. Významným podnětem pro zvýšení zájmu o oxid zinečnatý bylo úspěšné zvládnutí přípravy nanostrukturovaných forem ZnO (nano-ZnO, tj. nanočástice různých tvarů, nanodráty, nanovrstvy, polykrystalické kompaktní materiály se zrny 1–100 nm a nanokompozity), které paletu potenciálních

aplikací dále rozšiřují^{5–7}. V současné době celosvětová produkce ZnO překračuje milion tun a spektrum aplikací je velmi pestré: aditivum při výrobě pryže (více než 50 % z celkově vyrobeného množství), do cementů a betonů, bílý pigment do barev a nátěrů, elektronika (varistory, transparentní elektrody v LCD, tenkovrstvé tranzistory, světlo emitující diody), sensorika (vodivostní senzory pro sledování redukčních – H₂, CO, CH₄ nebo oxidačních – O₂, O₃, NO_x složek v plynné fázi), katalyzátor některých organických reakcí, UV absorpční přísada do kosmetických přípravků, složka léčiv, složka potravinových doplňků pro lidi i přísada do krmiva pro zvířata a řada dalších oblastí. Pro člověka je oxid zinečnatý obecně považován za bezpečnou látku, avšak vykazuje vysokou akutní i chronickou toxicitu pro vodní organismy. Se stále se zvyšující produkcí nano-ZnO se znovu otevřela otázka jeho potenciální toxicity i pro další buněčné organismy^{8–11}. Některé výsledky ukazují, že zmenšování rozměrů struktur ZnO a odpovídající zvětšování jejich specifického povrchu zvyšuje možnost jejich průniku do organismů a jejich buněk a snadnější rozpustnost v extra- i intracelulárních tekutinách za vzniku iontů Zn²⁺ (podrobněji se toxicitě nano-ZnO budeme věnovat později).

Trvale rostoucí zájem o ZnO lze sledovat počtem záznamů v databázi SciFinder provozované Americkou chemickou společností (<https://www.cas.org/products/scifinder>). Analýza provedená k 30. 6. 2015 ukazuje, že v databázi je celkem 311 839 odkazů k složenému heslu „ZnO OR zinc oxide“, z toho 146 447 (47,0 %) patentů. Nejstarším záznamem je odkaz na americký patent podaný v r. 1852 W. P. Blakem¹², ve kterém je navrženo využití ZnO jako tepelně-izolačního materiálu. Postupný vývoj počtu registrovaných prací v pětiletých obdobích 1950–



Obr. 1. Počty všech záznamů a počty patentů vedených v databázích *SciFinder* pro oxid zinečnatý (ZnO OR zinc oxide) k 30. 6. 2015

1954, 1955–1959 atd. je uveden na obr. 1. Záznamy prací publikovaných před rokem 1950 představují cca 3 % z celkového počtu. Z obrázku je zřejmý strmý nárůst záznamů od r. 2000 (záznamy z posledního pětiletého období 2010–2014 představují více než třetinu z celkového počtu), což souvisí zejména s výše zmíněným vývojem a využitím nanostrukturovaného ZnO.

Nanostrukturované materiály vykazují ve srovnání s materiály makroskopickými řadu odlišných vlastností^{13–16}, které mohou být využity jak ve stávajících, tak i v nových aplikacích. Experimentálně byl prokázán či teoreticky předpovězen vliv velikosti a tvaru nanostruktur na dále uvedené vlastnosti oxidu zinečnatého: strukturní stabilita^{17–24}, kohezní energie^{25–27}, povrchová energie^{28,29}, tepelná kapacita^{30–32}, slučovací entalpie^{33–36}, teplota tání³⁷, vzájemná mísitelnost ZnO s dalšími oxidy kovových prvků MeO_x^{38–43} nebo rozpustnost ZnO ve vodných roztocích^{44–47}.

Cílem této přehledné práce je poskytnout čtenáři ucelený pohled na problematiku nanostrukturovaného ZnO. V rámci přístupu „top-down“ pomocí jednoduchého termodynamického modelu budou interpretovány literární údaje o vlivu velikosti a tvaru nanočástic a nanostruktur ZnO na jejich strukturní a chemickou stabilitu, rozpustnost ve vodě a vodných roztocích a vzájemnou mísitelnost s oxidy jiných kovových prvků.

2. Fyzikální a chemické vlastnosti makroskopického ZnO

Za atmosférického tlaku se krystalický oxid zinečnatý nachází v termodynamicky stabilní hexagonální wurtzitové modifikaci ZnO(wz), pro kterou byly vícekrát experimentálně i teoreticky stanoveny mřížkové parametry (přehled prací viz např.⁴⁸). Uváděné hodnoty se významně neliší od přibližně průměrných hodnot $a = 0,325$ nm a $c = 0,521$ nm, které vedou k objemu elementární buňky $V_{\text{cell}} = 4,766 \cdot 10^{-22}$ nm³, molárnímu objemu $V_m = 1,435 \cdot 10^{-5}$ m³ mol⁻¹ a teoretické hustotě $d = 5671,7$ kg m⁻³. Za zvýšeného tlaku dochází k transformaci oxidu zinečnatého do kubické halitové modifikace ZnO(rs). Tato transformace, jejíž průběh je za nízkých teplot významně ovlivněn kinetickými faktory a při zvyšování a snižování tlaku vykazuje výraznou hysterezi, byla opakovaně sledována metodou vysokotlaké RTG difrakce a predikována na základě teoretických výpočtů. Pro makroskopický ZnO (makro-ZnO) byly z dostupných údajů o této transformaci, stavovém (p - V) chování a termodynamických vlastnostech obou polymorfních forem vyhodnoceny tlak transformace při pokojové teplotě $p_{\text{tr}} = 9,6$ GPa, objemová změna $\Delta_{\text{tr}}V_m = -2,6 \cdot 10^{-6}$ m³ mol⁻¹ a entalpie transformace $\Delta_{\text{tr}}H = 23,93 \pm 3,11$ kJ mol⁻¹ (cit.⁴⁸). Vliv velikosti a tvaru nanostruktur ZnO na hodnotu p_{tr} je diskutován v části 4.

Termodynamická data pro makro-ZnO(wz) jsou uváděna v řadě tabulárních sbírek a obsažena v různých počítačových databázích. Např. v databázi NIST WebBook Chemie volně dostupné on-line (<http://webbook.nist.gov/>

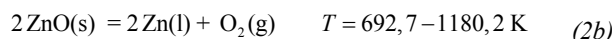
chemistry/) lze nalézt hodnoty standardní slučovací entalpie při teplotě 298,15 K $\Delta_f H(298,15) = -350,46 \pm 0,27$ kJ mol⁻¹ a standardní entropie při teplotě 298,15 K $S_m(298,15) = 43,65 \pm 0,40$ J K⁻¹ mol⁻¹. Tyto hodnoty jsou akceptovány i v databázi počítačového systému FactSage (<http://www.factsage.com/>)⁴⁹, který byl využit k některým termodynamickým výpočtům, jejichž výsledky jsou zde uvedeny. V této databázi je teplotní závislost molární tepelné kapacity ZnO(wz) vyjádřena ve tvaru:

(1)

$$C_{\text{pm}} = 48,242 + 6,7948 \cdot 10^{-3} T - 1,0377 \cdot 10^{-8} T^{-3} - 91,547 T^{-1/2}$$

Rovnice (1) platí v intervalu teplot 298–2248 K, kde horní teplota je akceptovanou teplotou tání pevného ZnO. Teplotní závislost tepelné kapacity ZnO(wz) v oblasti nízkých teplot (2–300 K) stanovili metodou tepelně pulzní kalorimetrie Ma a spol.³².

Při zahřívání ZnO dochází k jeho částečnému rozkladu podle rovnic:



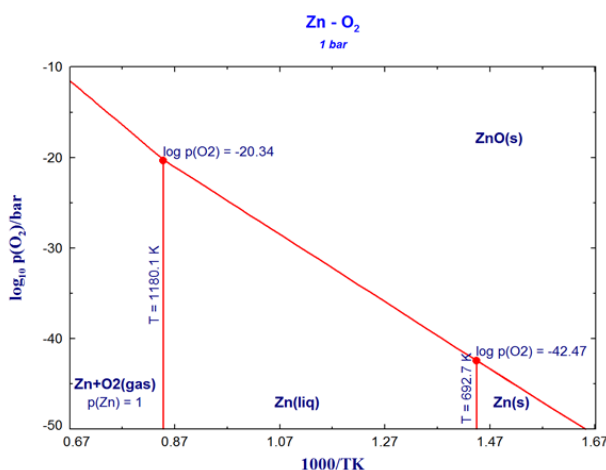
Teplotní závislosti příslušné standardní reakční Gibbovy energie $\Delta_r G$ odvozené z termodynamických dat čistých látek převzatých z databáze FactSage lze vyjádřit vztahy:

$$\Delta_r G(\text{J mol}^{-1}) = 699861 - 198,40 \cdot T \quad T = 298,15 - 692,7 \text{ K} \quad (3a)$$

$$\Delta_r G(\text{J mol}^{-1}) = 712016 - 215,87 \cdot T \quad T = 692,7 - 1180,2 \text{ K} \quad (3b)$$

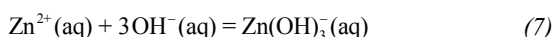
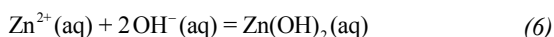
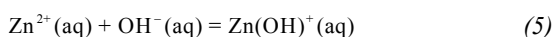
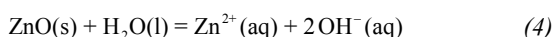
$$\Delta_r G(\text{J mol}^{-1}) = 936053 - 405,78 \cdot T \quad T = 1180,2 - 1500 \text{ K} \quad (3c)$$

Jelikož tlak nasycených par Zn nad pevným či kapalným zinkem je o mnoho řádů vyšší než rovnovážný tlak kyslíku, nelze rozkladem ZnO (stálý poměr složek Zn:O = 1) dosáhnout rovnováhy ZnO(s)-Zn(s,l)-(Zn + ½ O₂)(g) a všechen zinek vzniklý kongruentním rozkladem ZnO se vypaří. Na obr. 2 jsou graficky znázorněny rovnovážné poměry v systému Zn-O₂. V plynné fázi je spolu s O₂ uvažován i zinek. Parciální tlak zinku v oblastech Zn(s), Zn(l) a na hranicích ZnO(s)-Zn(s) a ZnO(s)-Zn(l) odpovídá tlaku nasycených par nad pevným či kapalným Zn. V oblasti ZnO(s) platí $p^2(\text{Zn}) = (K_{\text{R2c}}/p(\text{O}_2))$, kde symbol K_{R2c} představuje rovnovážnou konstantu reakce (2c), při které je zinek uvažován v plynném stavu. Vliv velikosti a tvaru nanostruktur ZnO na rovnovážné relace $p(\text{O}_2)$ - T je diskutován v části 4.



Obr. 2. Diagram $\log p(\text{O}_2)$ vs. $1/T$ pro systém Zn-O₂ (výpočet FactSage)

Oxid zinečnatý je v čisté vodě jen velmi málo rozpustný. Uváděné hodnoty rozpustnosti při teplotě 298 K leží v rozmezí 1,6–6,5 mg l⁻¹ (cit.⁵⁰). Dominantními složkami neutrálních či slabě alkalických vodných roztoků jsou Zn²⁺, Zn(OH)⁺, Zn(OH)₂ a Zn(OH)₃⁻. Rozpuštění ZnO a hydrolyzu iontů Zn²⁺ lze popsat těmito reakcemi:



Jak v kyselých, tak silně zásaditých roztocích nebo v přítomnosti komplexotvorných iontů (NH₄⁺, Cl⁻, SO₄²⁻) rozpustnost ZnO vzrůstá^{51–54}. Vliv velikosti a tvaru nanostruktur ZnO na jeho rozpustnost ve vodných roztocích je diskutován v části 5.

Z hlediska dále sledovaného vlivu velikosti a tvaru nanostruktur ZnO na jejich vlastnosti je velice důležitou veličinou povrchová energie γ – přesněji vratně vykonaná práce při vzniku jednotkové plochy nového povrchu/rozhraní. Pro čisté látky se tato veličina rovná specifické povrchové Helmholtzově energii daného povrchu/rozhraní. Hodnoty povrchové energie γ_{sg} lze získat experimentálně či výpočtem. Jelikož při výpočtech je uvažováno ideální rozhraní ZnO-vakuum a při experimentech ZnO-reálná plynná fáze, nelze hodnoty získané různými způsoby přímo porovnávat. Dále je třeba rozlišovat mezi nepolárními ((10-10) a (11-20)) a polárními ((001)-Zn a (000-1)-O)

rovinami, protože povrchová energie polárních rovin je významně ovlivněna složením koexistující plynné fáze (chemickým potenciálem kyslíku).

Nejjednodušším výpočtním postupem je empirická metoda „broken-bond“, v rámci které lze povrchovou energii krystalografické roviny (*hkl*) vypočítat ze vztahu:

$$\gamma_{(hkl)} = \left(1 - \frac{Z_{\text{surf}(hkl)}}{Z_{\text{bulk}}}\right) E_{\text{coh/at}} \rho_{(hkl)} \quad (8)$$

Z_{bulk} a $Z_{\text{surf}(hkl)}$ jsou koordinační čísla atomů v objemu a v povrchové rovině (*hkl*), $E_{\text{coh/at}}$ je kohezivní energie dané látky vztážená na jeden atom a $\rho_{(hkl)}$ je plošná hustota atomů v rovině (*hkl*). Na základě modifikovaného vztahu:

$$\gamma_{(hkl)} = \frac{1}{2} \left[2 - \frac{Z_{\text{surf}(hkl)}}{Z_{\text{bulk}}} - \left(\frac{Z_{\text{surf}(hkl)}}{Z_{\text{bulk}}}\right)^2 \right] E_{\text{coh/at}} \rho_{(hkl)} \quad (9)$$

byly vypočteny hodnoty povrchové energie pro nepolární roviny ZnO: $\gamma_{(10-10)} = 1,20 \text{ J m}^{-2}$ a $\gamma_{(11-20)} = 1,19 \text{ J m}^{-2}$ (cit.⁵⁵).

Pomocí teoretických výpočtů lze získat hodnoty celkové energie pro tzv. superbuňku tvořenou blokem N_{slab} atomů (*slab*) s příslušnou povrchovou orientací a z obou stran přiléhajícími a dostatečně širokými oblastmi vakua. Povrchová energie je dána jako rozdíl celkové energie této superbuňky (E_{slab}) a celkové energie příslušného počtu atomů v makrokrytalu (E_{bulk}) dělený celkovou plochou ($2A$) fázového rozhraní ZnO-vakuum:

$$\gamma_{(hkl)} = \frac{1}{2A} (E_{\text{slab}} - N_{\text{slab}} E_{\text{bulk/at}}) \quad (10)$$

V případě polární roviny (0001) jsou povrchy uvažovaného bloku atomů různé, zakončené buď atomy Zn, nebo atomy O. Výpočet dle vztahu (10) pak poskytuje „průměrnou“ hodnotu povrchových energií povrchů (0001)-Zn a (000-1)-O, přičemž platí: $2 \times \gamma_{\text{sg}}$ (dle rovnice (10)) = $\gamma_{\text{sg}(0001)\text{-Zn}} + \gamma_{\text{sg}(000-1)\text{-O}}$. K rozlišení těchto hodnot byly užity speciální postupy^{56,57}. Celková energie je nejčastěji vypočítána v rámci přístupu DFT (density functional theory, teorie funkcionálu elektronové hustoty) s využitím různých aproximací pro výměnný-korelační funkcionál (viz tab. I).

Experimentálně (kalorimetricky) byla stanovena povrchová energie (resp. povrchová entalpie) ZnO(wz) ze závislosti rozpouštěcího tepla částice oxidu zinečnatého o různém specifickém povrchu v oxidové tavenině o složení 3 Na₂O . 4 MoO₃ při teplotě 700 °C (cit.^{28,65}). Pro sférické částice byla takto získána hodnota $\gamma_{\text{sg}} = 2,55 \pm 0,23 \text{ J m}^{-2}$. Pro částice o jiné geometrii (nanotyčky, nanotetrapody) byly získány hodnoty vyšší (6,67 resp. 6,85 J m⁻²), což lze interpretovat jako výsledek různého podílu energeticky značně anizotropních povrchových rovin pro různé geometrické tvary.

Tabulka I

Vypočtené hodnoty povrchové energie ZnO(wz) pro různé povrchové roviny (*hkl*)

Citace	Metoda (aproximace) ^a	Povrchová energie $\gamma_{(hkl)}$ [J m ⁻²] pro krystalografické roviny (<i>hkl</i>) ^b			
		(10–10)	(11–20)	(0001)-Zn	(000–1)-O
Kotmool a spol. (2015) ⁵⁸	GGA-PBE	0,94		1,59	1,50
Koster a spol. (2015) ⁵⁹	GGA-PBE	0,94	0,98	1,88	1,88
Tang a spol. (2014) ⁵⁶	GGA-PBE			2,39	0,96
Na a spol. (2010) ⁵⁷	LDA+U	1,12	1,06	2,25	2,04
Li a spol. (2010) ⁵⁵	GGA-PW91	0,82	0,86		
	LDA-CAPZ	1,14	1,25		
Spencer a spol. (2010) ⁶⁰	GGA-PW91	1,04	1,06		
Marana a spol. (2008) ⁶¹	B3LYP	1,3	1,4		
Cooke a spol. (2006) ⁶²	LDA-CAPZ	1,19	1,23		
Meyer a spol. (2003) ⁶³	LDA	1,15	1,25	2,15	2,15
	GGA-PBE	0,8	0,85	1,7	1,7
Wander a spol. (2000) ⁶⁴	B3LYP	1,16	2,05	2,71	2,71

^a GGA – korelační funkcionál DFT v obecné aproximaci gradientem elektronové hustoty (Generalized Gradient Approximation), PBE – funkcionál typu GGA autorů Perdew-Burke-Ernzerhof, LDA+U – funkcionál DFT v aproximaci lokální elektronovou hustotou (Local Density Approximation) kombinovaný s dodatkovým orbitálně závislým coulombickým potenciálem U, PW91 – výměnný funkcionál DFT korigovaný gradientem elektronové hustoty autorů Perdew-Wang, CAPZ – funkcionál typu LDA autorů Ceperley-Alder-Perdew-Zunger, B3LYP – hybridní funkcionál zahrnující Hartree-Fockovu výměnnou složku a lokální a gradientovou korelační složku v rámci DFT, ^b Kurzivou uvedené hodnoty γ_{sg} pro polární roviny (0001)-Zn a (000–1)-O jsou hodnoty „průměrné“

Na základě teoretických výpočtů byly získány hodnoty povrchové energie rovněž pro vysokotlakou formu ZnO(rs) (viz tab. II). Empirický odhad povrchové energie ZnO(rs) na základě modelu „broken-bond“ poskytuje výrazně vyšší hodnoty: $\gamma_{(100)} = 1,77 \text{ J m}^{-2}$, $\gamma_{(110)} = 2,55 \text{ J m}^{-2}$ a $\gamma_{(111)} = 3,20 \text{ J m}^{-2}$. Z experimentálně zjištěného zvýšení tlaku transformace ZnO(wz) → ZnO(rs) pro nanočástice byla na základě termodynamického modelu (viz část 4) odhadnuta průměrná hodnota povrchové energie $\gamma_{\text{ZnO(rs)}} = 1,8\text{--}2,2 \text{ J m}^{-2}$ (cit.¹⁷), resp. $\gamma_{\text{ZnO(rs)}} = 2,15\text{--}2,66 \text{ J m}^{-2}$ (cit.⁶⁶).

3. Příprava nanostrukturovaného ZnO

V literatuře je popsána řada metod používaných pro přípravu nanostruktur ZnO^{4–7,67,68}. Tyto metody lze kategorizovat podle různých kritérií, např. podle způsobu přípravy ZnO (v duchu české terminologické tradice postupy na mokré cestě, resp. postupy na suché cestě, viz tab. III) nebo formy připraveného ZnO (individuální nanoobjekty, resp. nanostruktury na podložkách) nebo podle experimentálních podmínek, které ta která metoda vyžaduje (nízká/vysoká teplota, snížený/atmosférický tlak aj.). Dále je pak k vybraným metodám uveden stručný komentář – podrobnější popis není možný s ohledem na rozsah této práce.

Tabulka II

Vypočtené hodnoty povrchové energie ZnO(rs) pro různé povrchové roviny (*hkl*)

Citace	Metoda (aproximace)	Povrchová energie $\gamma_{(hkl)}$ [J m ⁻²] pro krystalografické roviny (<i>hkl</i>)			
		(100)	(110)	(111)-Zn	(111)-O
Kotmool a spol. (2015) ⁵⁸	GGA-PBE	0,62	1,40	3,60	3,45
Koster a spol. (2015) ⁵⁹	GGA-PBE	0,63	1,52		

Tabulka III

Vybrané metody přípravy nanostruktur ZnO (v závorkách jsou uvedeny nejčastěji užívané prekurzory Zn)

Postupy na mokré cestě
Precipitace z roztoků (ZnCl ₂ , Zn(NO ₃) ₂ , ZnSO ₄ , Zn(CH ₃ COO) ₂)
Hydrotermální/solvotermální syntézy (ZnCl ₂ , Zn(CH ₃ COO) ₂)
Sol-gel metoda (Zn(CH ₃ COO) ₂ , β-diketonáty zinku, Zn(NO ₃) ₂)
Emulzní metody (Zn(NO ₃) ₂ , Zn(CH ₃ COO) ₂)
Sprejová pyrolýza (ZnCl ₂ , Zn(CH ₃ COO) ₂ , β-diketonáty zinku)
Postupy na suché cestě
Fyzikální depozice – PVD (physical vapour deposition)
Naprašování (ZnO)
Pulzní laserová depozice (ZnO)
Chemická depozice – CVD (chemical vapour deposition), MOCVD (metalorganic chemical vapour deposition)
VS (vapor-solid) přímá depozice z plynné fáze (diethylzinek)
VLS (vapor-liquid-solid) proces v přítomnosti kovové taveniny (Zn)
VSS (vapor-solid-solid) proces v přítomnosti kovového katalyzátoru (Zn)

Metody na mokré cestě se užívají zejména pro přípravu individuálních nanoobjektů – nanočástic různých tvarů včetně nanotyček/nanovláken. Hydrotermální syntéza a metody sol-gel jsou použitelné i pro přípravu nanostruktur ZnO na podložce a sprejová pyrolýza výhradně pro přípravu tenkých nanokrystalických vrstev. Precipitační metody vycházejí z vodných i nevodných roztoků dobře rozpustných sloučenin zinku, ze kterých se přidáním vhodného činidla vysráží málo rozpustná sloučenina Zn (např. šťavelan, uhličitán nebo hydroxid). Ta je po oddělení od roztoku tepelně zpracována (kalcinována) při teplotách do cca 500 °C za vzniku ZnO. Velikost a tvar vznikajících částic lze ovlivnit podmínkami syntézy či přidávkem povrchově aktivních látek – surfaktantů (např. triethanolamin, hexamethyltetraamin, cetyltrimethylammoniumbromid nebo dodecylsírán sodný). Principem hydrotermální syntézy je reakce rozpustné sloučeniny zinku s alkalickým hydroxidem (nejčastěji NaOH) ve vodném prostředí v autoklávu při teplotách cca 200 °C. Konečným produktem je ZnO. V případě sol-gel metody jsou jako prekurzory Zn užívány jak organické, tak anorganické sloučeniny. Koloidní suspenze (sol) je v případě alkoxydové varianty získána obvykle reakcí Zn(CH₃COO)₂ rozpuštěného v ethylalkoholu. Další možností je reakce Zn prekurzoru Zn(NO₃)₂ s chelatačními činidly (např. kyselina citronová) a polymerace vzniklých komplexů přidávkem vícesytného alkoholu (např. ethylenglykol). Vzniklý sol je možné metodou „spin-coating“ nanést na podložku a následně vytvořit nanostrukturovanou tenkou vrstvu ZnO nebo z něj vytvořit gel a ten dále tepelně zpracovat za vzniku nano-ZnO ve formě různě tvarovaných částic.

Postupy na suché cestě jsou využívány především pro přípravu nanostruktur ZnO na vhodných podložkách, např. na křemíku nebo korundu. Metody PVD obvykle vycházejí přímo ze ZnO, který je kongruentně převeden do plynné fáze a následně deponován na podložce za vzniku požadované nanostruktury. Sublimace ZnO může být dosaženo

vysokou teplotou, účinkem svazku elektronů, iontů nebo laserovými pulsy. Přímé CVD/MOCVD metody (procesy VS) lze charakterizovat tvorbou ZnO reakcí plynného zinku s plynným zdrojem kyslíku (O₂, N₂O, směs CO/CO₂). Plynný zinek může vznikat odpařováním kapalného zinku nebo rozkladem organokovových sloučenin (např. diethylzinku). Pracovní teploty v depoziční zóně jsou relativně nízké (obvykle do 500 °C). Pro přípravu vysoce uspořádaných souborů nanovláken/nanotyček na podložce se běžně užívá proces VLS, pro který je typická přítomnost kovové taveniny. Tyto kovy, nejčastěji Au, ale byly použity i Ag, Cu nebo Sn, jsou původně přítomny ve formě tenké vrstvy nebo pravidelně uspořádané nanostruktury na příslušné podložce (jakási preforma) a vymezují tak geometrii budoucího souboru nanovláken. Po zahřátí podložky se kovy roztaví a posléze se v nich začne rozpouštět plynný zinek generovaný v jiné části reaktoru obvykle karbotermickou redukcí ZnO (přídavek uhlíku snižuje teplotu nezbytnou pro dosažení požadovaného parciálního tlaku Zn v plynné fázi). Následně se rozpuštěný zinek začne oxidovat kyslíkem (směsí CO/CO₂) z plynné fáze za vzniku pevného ZnO, který z taveniny precipituje obvykle ve tvaru šesti nebo dvanáctibokých hranolů orientovaných podél c-osy wurtzitové struktury. Mechanismus tohoto procesu je poměrně komplikovaný a na jeho průběh mají vliv jak pracovní podmínky v reaktoru (teplota, tlak, složení plynné fáze), tak fyzikální a chemické vlastnosti užitých kovů – teplota tání, tlak nasycených par, rozdíl povrchových energií mezi kovem a Zn, vzájemná mísitelnost kovu a Zn v kapalné fázi nebo kompatibilita s podložkou. Nanovlákná ZnO byla rovněž připravena za přítomnosti Au při nižších teplotách (pod 850 °C), kdy kapalná fáze nevzniká. V tomto případě označovaném jako proces VSS slouží přítomný kov jako katalyzátor, na jehož povrchu k oxidaci zinku dochází.

4. Strukturální a chemická stabilita nanostrukturovaného ZnO

Fázová transformace různých forem nano-ZnO z hexagonální wurtzitové struktury (wz) na kubickou strukturu halitovou (rs) byla studována řadou autorů (viz tab. IV). Pomocí vysokotlaké synchrotronové RTG difrakce bylo sledováno jednak p - V chování obou modifikací, jednak tlak fázové transformace při pokojové teplotě. Pro zajištění hydrostatických podmínek při kompresi jsou užívána různá média (silikonový olej, směs methanol/ethanol, neon aj.). Hodnoty tlaku fázové přeměny uváděné v tab. IV odpovídají situaci, kdy se při kompresi objevily v difraktogramu reflexe vysokotlaké halitové fáze.

Z experimentálně získaných dat uvedených v tab. IV je zřejmé, že nano-ZnO vykazuje nižší stlačitelnost (vyšší hodnoty modulu objemové pružnosti) a k transformaci ZnO(wz) \rightarrow ZnO(rs) dochází až při vyšších tlacích. Tato fázová transformace byla studována i teoreticky pomocí výpočtů DFT (GGA-PBE). Gao a spol.⁷¹ uvažovali tři typy

nanovláken ZnO, které byly charakterizovány tzv. disperzí (podílem povrchových atomů) $\eta = N_{\text{surf}}/N_{\text{tot}}$: $\eta = 0,55$, $0,65$ a $0,75$. Odpovídající hodnoty tlaku fázové transformace jsou $7,63$ GPa, $6,35$ GPa a $5,64$ GPa, tedy se zmenšujícím se rozměrem (rostoucí hodnotou η) klesá p_{tr} , což není ve shodě s experimenty. Rovněž výsledky Kostera a spol.⁵⁹ ukazují na zvýšenou stabilitu halitové struktury – pro nanočástice tvořené méně než cca 220 atomy je tato struktura při atmosférickém tlaku stabilnější než struktura wurtzitová. Naopak teoretické výsledky Kotmoola a spol.⁵⁸ pro nanovlákná/nanotyčky a nanotrubky poskytují ve shodě s experimentem vyšší hodnoty p_{tr} .

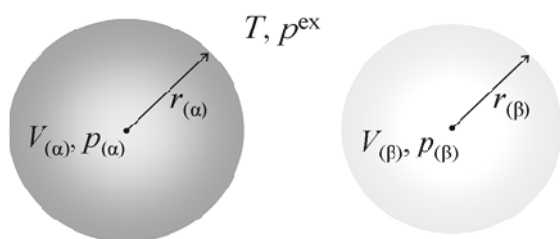
Vliv velikosti a tvaru částic na změnu hodnoty p_{tr} v důsledku povrchových jevů (povrchová energie a povrchové napětí) lze posoudit na základě jednoduchého termodynamického modelu^{72–74}. Pro jeho odvození uvažujeme systém znázorněný na obr. 3, ve kterém jsou dvě sférické nanočástice o stejné hmotnosti a poloměrech $r_{(\alpha)}$ a $r_{(\beta)}$ spojitě obklopeny inertní plynnou fází o stálém tlaku p^{ex} , který je roven tlaku okolí.

Tabulka IV

Modul objemové pružnosti B_0 nano-ZnO(wz) v limitě při nulovém tlaku a tlak transformace ZnO(wz) \rightarrow ZnO(rs)

Citace	Forma ZnO ^a	B_0 [GPa]	p_{tr} [GPa]	$p_{\text{tr,nano}}/p_{\text{tr,bulk}}^c$
Bayarjargal a spol. (2013) ⁶⁶	np (průměr 10 nm)		12,5 ^b	1,30
Wang a spol. (2011) ²⁴	bulk	139,6	9,3	
	nb (tloušťka 10–30 nm, poměr šířka/tloušťka 5–10)	164,1	9,3	1,0
Dong a spol. (2011) ²³	nw (průměr 50–100 nm, délka 3–4 mm)	208	13,7	1,43
Hanna a spol. (2011) ²²	bulk	139	8,3	
	np (průměr 20 nm)	147	11,9	1,43
Hou a spol. (2009) ²¹	nt (průměr 10–70 nm)	152	8–10,5	0,83–1,09
Kumar a spol. (2007) ²⁰	bulk	154	8,9	
	np (průměr 50 nm)	151	10,5	1,18
	bulk		9,5	
Grzanka a spol. (2006) ⁶⁹	np (průměr 30 nm)		10,8	1,14
	np (průměr 18 nm)		12	1,16
	bulk	164	7	
Wu a spol. (2005) ¹⁸	nr (průměr 150 nm, délka 12 mm)	249	8	1,14
	nr (průměr 10 nm, délka 80 nm)	294	8	1,14
	np (průměr 7,3 nm)		13	1,35
Liang a spol. (2003) ⁷⁰	np (průměr 4,5 nm)		14	1,46
	bulk		9,9	
Jiang a spol. (2000) ¹⁷	np (průměr 12 nm)		15,1	1,53

^a bulk – makroskopický krystal, nb – nanopásky (nanobelts), nw – nanovlákná (nanowires), np – nanočástice (nanoparticles), nr – nanotyčky (nanorods), ^b Stanoveno pomocí optické metody (SHG), ^c Kurzívou uvedené údaje byly vypočteny s hodnotou $p_{\text{tr,bulk}} = 9,6$ GPa, ostatní hodnoty s $p_{\text{tr,bulk}}$ z dané práce



Obr. 3. Prostorové uspořádání nanočástic ZnO, (α) = ZnO(wz), (β) = ZnO(rs)

Jako rovnovážný tlak fázové transformace $p_{\text{tr,nano}}$ ($= p^{\text{ex}}$) při teplotě T označíme takový tlak, při kterém je splněna podmínka:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{ZnO(wz),bulk}}(p_{\text{tr,nano}}) + \frac{2\gamma_{\text{ZnO(wz)}}V_{\text{m,ZnO(wz)}}}{r_{\text{ZnO(wz)}}} &= \\ = \mu_{\text{ZnO(rs),bulk}}(p_{\text{tr,nano}}) + \frac{2\gamma_{\text{ZnO(rs)}}V_{\text{m,ZnO(rs)}}}{r_{\text{ZnO(rs)}}} & \quad (11) \end{aligned}$$

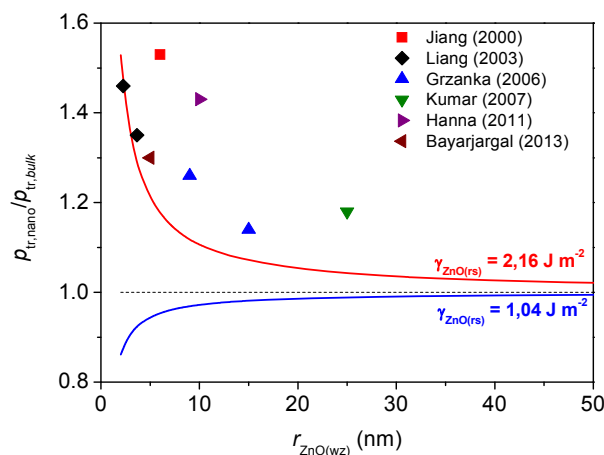
Druhý člen na levé i pravé straně rovnice (11) je povrchový příspěvek k molární Gibbsově energii dané fáze, ve kterém $2/r_{\text{ZnO}}$ představuje konkrétní vyjádření podílu dA/dV pro kouli o poloměru r_{ZnO} . Odtud úpravou za předpokladu, že $\Delta_{\text{tr,bulk}}V$ nezávisí na tlaku:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{ZnO(rs),bulk}}(p_{\text{tr,nano}}) - \mu_{\text{ZnO(wz),bulk}}(p_{\text{tr,nano}}) &= \\ = \Delta_{\text{tr,bulk}}G(p_{\text{tr,nano}}) = \Delta_{\text{tr,bulk}}V(p_{\text{tr,nano}} - p_{\text{tr,bulk}}) & \quad (12) \end{aligned}$$

Spojením vztahů (11) a (12) získáme vztah:

$$\frac{p_{\text{tr,nano}}}{p_{\text{tr,bulk}}} = 1 + \frac{2}{p_{\text{tr,bulk}}\Delta_{\text{tr,bulk}}V} \left(\frac{\gamma_{\text{ZnO(wz)}}V_{\text{m,ZnO(wz)}}}{r_{\text{ZnO(wz)}}} - \frac{\gamma_{\text{ZnO(rs)}}V_{\text{m,ZnO(rs)}}}{r_{\text{ZnO(rs)}}} \right) \quad (13)$$

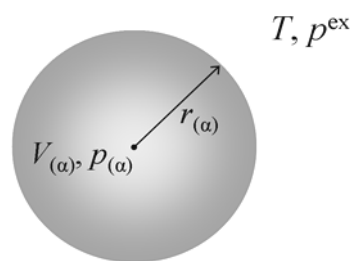
ve kterém platí $r_{\text{ZnO(rs)}/r_{\text{ZnO(wz)}} = (V_{\text{m,ZnO(rs)}/V_{\text{m,ZnO(wz)}})^{1/3}$. Na obr. 4 jsou vypočtené závislosti tlaku fázové transformace ZnO(wz) \rightarrow ZnO(rs) na velikosti sférických nanočástic dle rovnice (13). Pro výpočet byly užity hodnoty $p_{\text{tr,bulk}} = 9,6$ GPa, $V_{\text{m,ZnO(wz)}} = 13,56 \cdot 10^{-6}$ m³ mol⁻¹, $V_{\text{m,ZnO(rs)}} = 11,29 \cdot 10^{-6}$ m³ mol⁻¹ (hodnoty objemů jsou při tlaku 9,6 GPa), $\gamma_{\text{ZnO(wz)}} = 1,13$ J m⁻² (průměr z vypočtených hodnot $\gamma_{(10-10)}$ a $\gamma_{(11-20)}$ pro dominantně zastoupené krystalografické roviny u nano-ZnO(wz), viz tab. I) a dvě hodnoty $\gamma_{\text{ZnO(rs)}} = 1,04$ J m⁻² resp. 2,16 J m⁻² (průměr z hodnot $\gamma_{(100)}$ a $g_{(110)}$ vypočtených resp. odhadnutých na základě empirického modelu „broken-bond“ pro dominantně za-



Obr. 4. Vliv velikosti sférických nanočástic o poloměru r_{ZnO} na tlak fázové přeměny ZnO(wz) \rightarrow ZnO(rs), $p_{\text{tr,bulk}} = 9,6$ GPa (experimentální data: Jiang¹⁷, Liang⁷⁰, Grzanka⁶⁹, Kumar²⁰, Hanna²², Bayarjargal⁶⁶)

stoupené krystalografické roviny u nano-ZnO(rs), viz tab. II). Limit termodynamických (top-down) výpočtů je obvykle udáván $r = 2$ nm. Vypočtené závislosti jsou porovnány s údaji experimentálními. Výpočty predikují zvýšení hodnoty $p_{\text{tr,nano}}$ pro $\gamma_{\text{ZnO(rs)}} = 2,16$ J m⁻² a naopak snížení pro $\gamma_{\text{ZnO(rs)}} = 1,04$ J m⁻². Úprava členu v závorce na pravé straně rovnice (13) po vytknutí podílu $V_{\text{m,ZnO(wz)}/r_{\text{ZnO(wz)}}$ vede k výrazu $(\gamma_{\text{ZnO(wz)}} - 0,885 \gamma_{\text{ZnO(rs)}})$, jehož kladná hodnota implikuje snížení a záporná naopak zvýšení hodnoty $p_{\text{tr,nano}}$.

Nanostrukturování ZnO má vliv i na jeho chemickou stabilitu, tedy rozklad dle rovnic (2). Uvažujme sférickou částici ZnO(wz) o poloměru $r_{(\alpha)}$ spojitě obklopenou plynnou fází dle obr. 5. Při zahřátí se oxid zinečnatý rozkládá a jak bylo vysvětleno výše, rozklad probíhá dle rovnice (2c), tedy za vzniku plynných produktů Zn(g) a O₂(g). V rovnováze pro reakci (2c), které se ZnO účastní ve formě sférických nanočástic o poloměru $r_{(\text{ZnO})}$, platí ($p_{\text{tot}} = p(\text{Zn}) + p(\text{O}_2)$, $p(\text{Zn}) = 2 p(\text{O}_2)$):



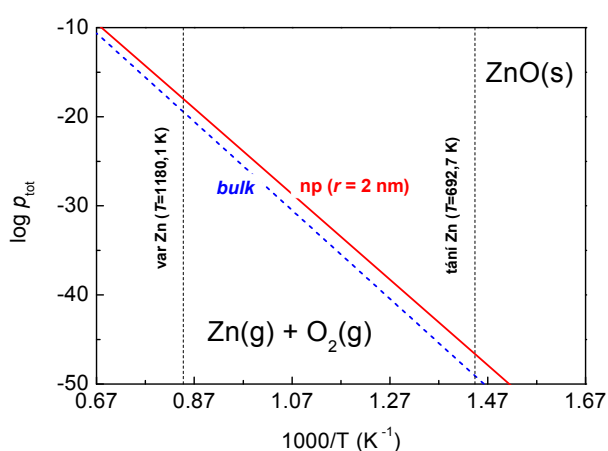
Obr. 5. Prostorové uspořádání systému nano-ZnO(wz)-Zn(g)-O₂(g), (α) = ZnO(wz)

$$\Delta_{r,\text{nano}}G = -RT \ln \left[p(\text{O}_2) p^2(\text{Zn}) \right] = -RT \ln \left(\frac{4}{27} p_{\text{tot}} \right) \quad (14)$$

$$\Delta_{r,\text{nano}}G = 2G_{\text{m}}(\text{Zn},\text{g}) + G_{\text{m}}(\text{O}_2,\text{g}) - 2 \left[G_{\text{m}}(\text{ZnO},\text{s}) + \frac{2\gamma_{\text{ZnO}}V_{\text{m,ZnO}}}{r_{\text{ZnO}}} \right] =$$

$$= \Delta_{r,\text{bulk}}G - \frac{4\gamma_{\text{ZnO}}V_{\text{m,ZnO}}}{r_{\text{ZnO}}} \quad (15)$$

$$\Delta_{r,\text{bulk}}G (\text{J mol}^{-1}) = 951427 - 418,09 \cdot T \quad T = 300 - 1500 \text{ K}$$



Obr. 6. Rovnovážné poměry v systému $\text{ZnO}(\text{wz})\text{-Zn}(\text{g})\text{-O}_2(\text{g})$; ---- objemový materiál (*bulk*), — nanočástice o poloměru 2 nm

Na obr. 6 je vypočtená závislost celkového tlaku p_{tot} na teplotě v systému $\text{ZnO}(\text{wz})\text{-Zn}(\text{g})\text{-O}_2(\text{g})$ pro bulk a sférické nanočástice o poloměru 2 nm. Pro výpočet dle rovnice (14) byly užity hodnoty $V_{\text{m,ZnO}(\text{wz})} = 14,34 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\gamma_{\text{ZnO}(\text{wz})} = 1,13 \text{ J m}^{-2}$. Vliv zmenšující se velikosti nanočástic na rovnovážný vztah $p_{\text{tot}}\text{-}T$ není pro uvažované částice příliš významný.

Pokud zanedbáme závislost čitatele $4\gamma_{\text{ZnO}}V_{\text{m,ZnO}}$ v povrchovém členu rovnice (14) na teplotě, pak se veškerý vliv povrchových jevů promítne do entalpické části $\Delta_{r,\text{nano}}G$, potažmo do hodnoty molární entalpie ZnO . Je-li $\Delta_{r,\text{bulk}}H(298,15) = -350,46 \text{ kJ mol}^{-1}$ (viz část 2), pak pro sférické nanočástice o poloměru 2 nm je $\Delta_{r,\text{nano}}H(298,15) = -334,26 \text{ kJ mol}^{-1}$. Tuto hodnotu lze srovnat s daty získanými experimentálně pro různé formy nano-ZnO (viz tab. V).

5. Rozpuštěnost nanostrukturovaného ZnO ve vodě a vodných roztocích

Rozpuštěnost a rychlost rozpouštění nano-ZnO ve vodných roztocích je mimořádně významná z hlediska potenciálně zvýšené toxicity nanočástic ve srovnání s makro-ZnO. Toxický účinek nano-ZnO byl během posledních cca 10 let intenzivně studován a publikované výsledky, ač ne zcela shodné, prokazují akutní toxicitu pro řadu vodních i suchozemských organismů^{8–11}. V současné době již existuje většinová shoda na mechanismech toxického působení nano-ZnO, a to (i) zvýšení rozpustnosti a tedy zvýšení koncentrace iontů Zn^{2+} v extra- i intracelulárních tekutinách, které jsou při vyšších koncentracích toxické a (ii) přímý vliv nerozpuštěných nanočástic, na jejichž extrémně velkém povrchu dochází ke zvýšené tvorbě volných radikálů a ROS (ROS – reactive oxygen species), které jsou toxické. Jako dominantní je předpokládán první efekt související s rozpustností ZnO , která obecně závisí na roz-

Tabulka V

Hodnoty slučovací entalpie nanostrukturovaného $\text{ZnO}(\text{wz})$

Citace	Forma ZnO^a	$\Delta_f H(298,15)$ [kJ mol^{-1}]
Databáze FactSage 6.4	bulk	-350,45
Fan a spol. (2011a) ³³	nd (tloušťka 25 nm)	-333,50 ± 0,29
Fan a spol. (2011b) ³⁴	nw (průměr 50 nm, délka 1 mm)	-319,10 ± 0,42
Fan a spol. (2011c) ³⁵	nr (průměr 40 nm, délka 120 nm)	-322,36 ± 0,42
Fan a spol. (2012) ⁷⁵	ntp (průměr 20 nm, délka 110–130 nm)	-317,41 ± 0,29
Li a spol. (2015) ³⁶	nd	-337,43 ± 0,47
	nanoblock	-336,57 ± 0,43
	nanosieve	-337,04 ± 0,57
	nanocolumn	-343,56 ± 0,39
	nr	-341,43 ± 0,41
Vypočtená hodnota	np (průměr 4 nm)	-334,26

^a bulk – makroskopický krystal, nd – nanodesky (nanosheets), nr – nanotyčky (nanorods), ntp – nanotetrapod (*nanotetrapods*)

pouštědla, teplotě a také velikosti a tvaru (nano)částic. Přítomnost některých iontů ve vodném roztoku rozpustnost (obsah Zn v roztoku) zvyšuje (komplexotvorné ionty NH_4^+ , Cl^- nebo SO_4^{2-}), jiných snižuje (precipitace méně rozpustných sloučenin, např. ZnCO_3 nebo $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ v přítomnosti příslušných aniontů).

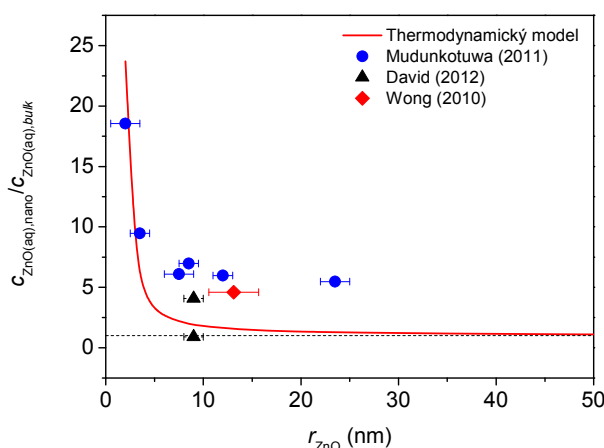
Vliv velikosti částic na jejich rozpustnost vyjadřuje Ostwaldova-Freundlichova rovnice^{14,15}, kterou pro sférické částice ZnO o poloměru r_{ZnO} lze zapsat ve tvaru:

$$\ln \frac{x_{\text{Zn(aq),nano}}}{x_{\text{Zn(aq),bulk}}} = \frac{2\gamma_{\text{sl}}V_{\text{m,ZnO}}}{RT r_{\text{ZnO}}} \quad (16)$$

Vztah (16) je odvozen z rovnovážné podmínky mezi pevnou částicí a vodným roztokem (analogické prostorové uspořádání jako na obr. 5) za předpokladu ideálního chování roztoku. $x_{\text{Zn(aq)}}$ představuje rovnovážnou koncentraci rozpuštěného zinku a γ_{sl} je mezifázová energie na rozhraní ZnO(s)-vodný roztok. Pro přesnější výpočet rozpustnosti nano-Zn je třeba uvažovat komplexní chemickou rovnováhu v roztoku a jeho reálné chování. Pro výpočet rozpustnosti v čisté vodě je obvykle uvažována sada chemických reakcí dle rovnic (4)–(7). Při výpočtu je chemický potenciál ZnO ve tvaru sférické částice o poloměru r_{ZnO} vyjádřen jako:

$$\mu_{\text{ZnO,nano}} = \mu_{\text{ZnO,bulk}} + \frac{2\gamma_{\text{sl}}V_{\text{m,ZnO}}}{r_{\text{ZnO}}} \quad (17)$$

Jelikož se jedná o velmi zředěný vodný roztok, lze ve vztahu (17) nahradit hodnotu mezifázové energie na rozhraní ZnO(s)-vodný roztok hodnotou pro rozhraní ZnO(s)-čistá voda. Ta byla stanovena na základě měření kontaktního úhlu mikrokapky vody na monokrystalickém ZnO (nepublikované výsledky Leitner J., Kamrádek M., 2014):



Obr. 7. Vliv velikosti sférických nanočástic o poloměru r_{ZnO} na rozpustnost ZnO ve vodě, $c_{\text{ZnO(aq),bulk}} = 1,51 \text{ mg l}^{-1}$ (experimentální data: Mudunkotuwa⁴⁵, David⁴⁶, Wong⁴⁷)

$\gamma_{\text{sl}} \approx \gamma_{\text{ZnO(s)/H}_2\text{O(l)}} = 0,65 \text{ J m}^{-2}$. Pro popis neideálního chování vodného roztoku byla použita Daviesova rovnice, která vyjadřuje aktivitní koeficienty rozpuštěných iontů ve zředěných roztocích elektrolytů jako zobecněnou funkci iontové síly roztoku. Na obr. 7 je uvedena vypočtená závislost rozpustnosti nano-ZnO (v mg ZnO na litr roztoku) na poloměru sférických částic ZnO, které jsou s roztokem v rovnováze. Křivka reprezentující vypočtené hodnoty vykazuje kvalitativně shodný průběh jako závislost dle Ostwaldovy-Freundlichovy rovnice (16).

6. Rozpustnost kovů v nanostrukturovaném ZnO

V posledních letech byla velká pozornost soustředěna na přípravu a charakterizaci ZnO dotovaného přechodnými kovy (Co, Fe, Ni, Mn aj.) a to jak ve formě makroskopické, tak ve formě nanostruktur (částice, vlákna, tenké vrstvy). Aplikační potenciál těchto materiálů je zejména v elektronice (DSM – diluted magnetic semiconductors), senzorce a fotokatalýze. Rozpustnost většiny přechodných kovů v ZnO(wz) je velmi malá a při překročení meze rozpustnosti dochází k precipitaci doprovodných fází, nejčastěji směsných oxidů přechodného kovu a zinku se strukturou halitovou nebo spinelovou. Bylo prokázáno^{38–41}, že rozpustnost výše uvedených kovů se zvyšuje se zmenšujícími se rozměry matrice ZnO(wz). Rovněž tento efekt lze predikovat na základě jednoduchého termodynamického modelu^{42,43}.

Jako příklad jsou dále uvedeny vypočtené rozpustnosti kobaltu a niklu (TM = Co, Ni) v ZnO(wz) při teplotě 1273 K v závislosti na velikosti sférických částic oxidu zinečnatého⁴³. Výpočet vychází z rovnovážných podmínek mezi wurtzitovou ($\text{TM}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O(wz)}$) a halitovou ($\text{Zn}_y\text{TM}_{1-y}\text{O(rs)}$) fází, přičemž uspořádání fází uvažujeme analogicky jako na obr. 3. Rovnovážné podmínky pro sférické částice o poloměru r uvažujeme ve tvaru:

$$\mu_{\text{ZnO(wz),bulk}} + \frac{2\gamma_{\text{wz}}V_{\text{m,ZnO(wz)}}}{r} = \mu_{\text{ZnO(rs),bulk}} + \frac{2\gamma_{\text{rs}}V_{\text{m,ZnO(rs)}}}{r} \quad (18a)$$

$$\mu_{\text{TMO(wz),bulk}} + \frac{2\gamma_{\text{wz}}V_{\text{m,TMO(wz)}}}{r} = \mu_{\text{TMO(rs),bulk}} + \frac{2\gamma_{\text{rs}}V_{\text{m,TMO(rs)}}}{r} \quad (18b)$$

ve kterých je chemický potenciál oxidů ZnO a TMO vyjádřen jako:

$$(19a)$$

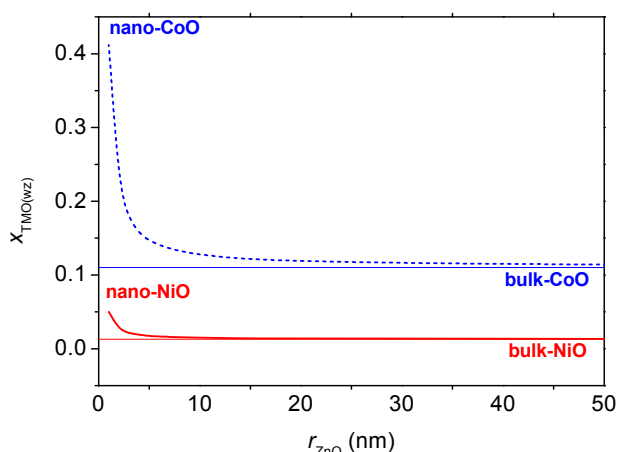
$$\mu_{\text{ZnO}(\varphi),\text{bulk}} = \mu_{\text{ZnO}(\varphi),\text{bulk}}^0 + RT \ln x_{\text{ZnO}(\varphi)} + RT \ln \gamma_{\text{ZnO}(\varphi)},$$

$$\varphi = (\text{wz}), (\text{rs})$$

$$(19b)$$

$$\mu_{\text{TMO}(\varphi),\text{bulk}} = \mu_{\text{TMO}(\varphi),\text{bulk}}^0 + RT \ln x_{\text{TMO}(\varphi)} + RT \ln \gamma_{\text{TMO}(\varphi)},$$

$$\varphi = (\text{wz}), (\text{rs})$$



Obr. 8. Vliv velikosti sférických nanočástic o poloměru r na rozpustnost niklu a kobaltu v $\text{ZnO}(\text{wz})$ (----- nano-CoO, — nano-NiO)

Symbole γ_{wz} a γ_{rs} ve vztazích (18) vyjadřují povrchové energie wurtzitové a halitové fáze, které obecně závisí na složení těchto fází. Při výpočtech byly užity přibližné hodnoty $\gamma_{\text{wz}} \approx \gamma_{\text{ZnO}(\text{wz})}$ a $\gamma_{\text{rs}} \approx \gamma_{\text{TMO}(\text{rs})}$. Ve vztazích (19) jsou symboly $\gamma_{i(\phi)}$ použity pro aktivní koeficienty daných složek v příslušných fázích a pro jejich závislost na složení byl užit model regulárního roztoku⁴³. Vypočtené výsledky jsou uvedeny na obr. 8. V obou případech dochází se zmenšujícím se rozměrem ke zvýšení rozpustnosti daného kovu v ZnO a naopak ke snížení rozpustnosti ZnO v halitové fázi $\text{Zn}_y\text{TM}_{1-y}\text{O}(\text{rs})$. Jelikož mají kobalt a nikl resp. CoO a NiO podobné vlastnosti, je relativní zvýšení rozpustnosti těchto prvků v ZnO prakticky stejné.

Jelikož při výpočtu byla uvažována řada zjednodušení (sférické částice s izotropním povrchem, přibližná hodnota povrchové energie nezávislá na složení částice, odhadnuté hodnoty chemických potenciálů nestabilních strukturních modifikací čistých oxidů), je třeba brát tyto výsledky jako hrubé aproximace, které však dobře predikují kvalitativní trendy.

7. Závěr

Výše uvedené vlastnosti ZnO, jeho strukturní a chemická stabilita, rozpustnost ve vodných roztocích a vzájemná mísitelnost s jinými oxidy kovových prvků, jsou závislé na velikosti a tvaru částic ZnO. Tyto experimentálně prokázané závislosti byly interpretovány v rámci přístupu „top-down“ pomocí jednoduchého termodynamického modelu. Při výpočtech bylo užito řady zjednodušení, např. částice byly vždy předpokládány jako povrchově izotropní koule – existují ale postupy, jak tvar částic přiblížit realitě, např. pomocí tzv. tvarového faktoru. Poznamenejme, že tyto jevy lze popsat i pomocí jiných teoretických modelů v rámci přístupu „top-down“ či na základě teore-

tických *ab-initio* výpočtů.

Existuje celá řada dalších fyzikálních vlastností ZnO, které vykazují tento „size-dependent“ efekt, např. experimentálně zjištěné či teoreticky vypočtené závislosti Youngova modulu pružnosti, šířky zakázaného pásu a Ramanova posunu na velikosti a tvaru nanostruktur ZnO (nanočástice, nanotyčky/nanovlákná a nanovrstvy). Možnost ovlivňovat mechanické, elektrické a optické vlastnosti ZnO (materiálů obecně) řízením velikosti a tvarů jejich částic rozšiřuje aplikační potenciál a zevrubné zkoumání těchto jevů a souvislostí a bude nadále v centru pozornosti základního i aplikovaného materiálového výzkumu.

Seznam symbolů

A	plocha povrchu/fázového rozhraní
a	mřížkový parametr (nm)
B_0	modul objemové pružnosti (GPa)
C_{pm}	molární tepelná kapacita ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
c	mřížkový parametr (nm), molární koncentrace (mg l^{-1})
d	hustota (kg m^{-3})
$E_{\text{coh/at}}$	kohezní energie vztahovaná na jeden atom (kJ)
$E_{\text{bulk/at}}$	celková energie makrokristalu vztahovaná na jeden atom (kJ)
E_{slab}	celková energie superbuňky (kJ)
G_m	molární Gibbsova energie (kJ mol^{-1})
$\Delta_r G$	změna Gibbsovy energie při reakci (kJ mol^{-1})
$\Delta_r H$	změna entalpie při fázové transformaci (kJ mol^{-1})
$\Delta_r H$	slučovací entalpie (kJ mol^{-1})
K	rovnovážná konstanta reakce (1)
N	počet atomů (1)
p	tlak (Pa)
R	univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
r	poloměr sférické nanočástice (nm)
S_m	molární entropie ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
T	teplota (K)
V	objem (m^3)
V_m	molární objem ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)
V_{cell}	objem elementární buňky (nm^3)
$\Delta_r V_m$	změna molárního objemu při fázové transformaci ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)
x	molární zlomek (1)
Z_{bulk}	koordináční číslo atomů v makrokristalu (1)
Z_{surf}	koordináční číslo atomů na povrchu (1)
γ	povrchová energie (J m^{-2}), aktivní koeficient (1)
η	disperze – podíl počtu povrchových atomů a celkového počtu atomů (1)
μ	chemický potenciál (kJ mol^{-1})
$\rho^{(hkil)}$	plošná atomární hustota krystalografické roviny (<i>hkil</i>)

LITERATURA

1. Bhowmick T., Suresh A., Kane S., Joshi A., Bellare J.: *J. Nanoparticle Res.* 11, 655 (2009).
2. Biswas A. K.: *Indian J. History Sci.* 28, 309 (1993).
3. Klingshirn C., Fallert J., Zhou H., Sartor J., Thiele C.,

- Maier-Flaig F., Schneider D., Kalt H.: *Phys. Status Solidi B* 247, 1424 (2010).
4. Kolodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T.: *Materials* 7, 2833 (2014).
 5. Arya S. K., Saha S., Ramirez-Vick J. E., Gupta V., Bhansali S., Singh S. P.: *Anal. Chim. Acta* 737, 1 (2012).
 6. Djurišić A. B., Chen X., Leung Y. H., Ng A. M. C.: *J. Mater. Chem.* 22, 6526 (2012).
 7. Gomez J., Tigli O.: *J. Mater. Sci.* 48, 612 (2013).
 8. Ma H., Williams P. L., Diamond S. A.: *Environ. Pollution* 172, 76 (2013).
 9. Valdíglesias V., Costa C., Kiliç G., Costa S., Pásaro E., Laffon B., Teixeira J. P.: *Environ. Inter.* 55, 92 (2013).
 10. Mu Q., David C. A., Galceran J., Rey-Castro C., Krzemiński Ł., Wallace R., Bamiduro F., Milne S. J., Hondow N.S., Brydson R.: *Chem. Res. Toxicol.* 27, 558 (2014).
 11. Song W., Zhang J., Guo J., Zhang J., Ding F., Li L., Sun Z.: *Toxicol. Lett.* 199, 389 (2010).
 12. Blake W. P.: US 9461 A 18521214 (1852).
 13. Navrotsky A.: *ChemPhysChem* 12, 2207 (2011).
 14. Kaptay G.: *Int. J. Pharm.* 430, 253 (2012).
 15. Leitner J., Kamrádek M.: *Chem. Listy* 107, 606 (2013).
 16. Yang C. C., Mai Y.-W.: *Mater. Sci. Eng., R* 79, 1 (2014).
 17. Jiang J., Olsen J., Gerward L., Frost D., Rubie D., Peyronneau J.: *Europhys. Lett.* 50, 48 (2000).
 18. Wu X., Wu Z., Guo L., Liu C., Liu J., Li X., Xu H.: *Solid State Commun.* 135, 780 (2005).
 19. Zhang L., Huang H.: *Appl. Phys. Lett.* 90, 023115 (2007).
 20. Kumar R. S., Cornelius A. L., Nicol M. F.: *Current Appl. Phys.* 7, 135 (2007).
 21. Hou D., Ma Y., Gao C., Chaudhuri J., Lee R. G., Yang H.: *J. Appl. Phys.* 105, 104317 (2009).
 22. Hanna G., Teklemichael S., McCluskey M., Bergman L., Huso J.: *J. Appl. Phys.* 110, 073511 (2011).
 23. Dong Z., Zhuravlev K. K., Morin S. A., Li L., Jin S., Song Y.: *J. Phys. Chem. C* 116, 2102 (2011).
 24. Wang L., Liu H., Qian J., Yang W., Zhao Y.: *J. Phys. Chem. C* 116, 2074 (2011).
 25. Li C., Guo W., Kong Y., Gao H.: *Phys. Rev. B* 76, 035322 (2007).
 26. Wen B., Melnik R.: *Chem. Phys. Lett.* 466, 84 (2008).
 27. Li-Juan L., Ming-Wen Z., Yan-Ju J., Feng L., Xiang-Dong L.: *Chinese Phys. Lett.* 27, 086105 (2010).
 28. Zhang P., Xu F., Navrotsky A., Lee J. S., Kim S., Liu J.: *Chem. Mater.* 19, 5687 (2007).
 29. Zhang P., Lee T., Xu F., Navrotsky A.: *J. Mater. Res.* 23, 1652 (2008).
 30. Yue D.-T., Tan Z.-C., Dong L.-N., Sun L.-X., Zhang T.: *Acta Phys. Chim. Sin.* 21, 446 (2005).
 31. Tan Z.-C., Wang L., Shi Q.: *Pure Appl. Chem.* 81, 1871 (2009).
 32. Ma C., Shi Q., Woodfield B. F., Navrotsky A.: *J. Chem. Thermodyn.* 60, 191 (2013).
 33. Fan G., Huang Z., Jiang J., Sun L.: *J. Thermal Anal. Calorim.* 110, 1471 (2011).
 34. Fan G., Jiang J., Li Y., Huang Z.: *Mater. Chem. Phys.* 130, 839 (2011).
 35. Fan G., Sun L., Huang Z., Jiang J., Li Y.: *Mater. Lett.* 65, 2783 (2011).
 36. Li Y., Wu X.: *J. Nanomater.* 2015 (2015).
 37. Guisbiers G., Pereira S.: *Nanotechnology* 18, 435710 (2007).
 38. Mandal S., Das A., Nath T., Karmakar D.: *Appl. Phys. Lett.* 89, 144105 (2006).
 39. Straumal B., Mazilkin A., Protasova S., Myatiev A., Straumal P., Baretzky B.: *Acta Materialia* 56, 6246 (2008).
 40. Straumal B., Baretzky B., Mazilkin A., Protasova S., Myatiev A., Straumal P.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 29, 1963 (2009).
 41. Protasova S., Straumal B., Mazilkin A., Stakhanova S., Straumal P., Baretzky B.: *J. Mater. Sci.* 49, 4490 (2014).
 42. Ma C., Navrotsky A.: *Chem. Mater.* 24, 2311 (2012).
 43. Leitner J., Vonka P., Sedmidubsky D., Kamradek M.: *J. Nanopart. Res.* 15, 1450/1 (2013).
 44. Meulenkamp E. A.: *J. Phys. Chem. B* 102, 7764 (1998).
 45. Mudunkotuwa I. A., Rupasinghe T., Wu C.-M., Grassian V. H.: *Langmuir* 28, 396 (2011).
 46. David C. A., Galceran J., Rey-Castro C., Puy J., Companys E., Salvador J., Monné J., Wallace R., Vakourov A.: *J. Phys. Chem. C* 116, 11758 (2012).
 47. Wong S. W., Leung P. T., Djurišić A., Leung K. M.: *Anal. Bioanal. Chem.* 396, 609 (2010).
 48. Leitner J., Kamradek M., Sedmidubsky D.: *Thermochim. Acta* 572, 1 (2013).
 49. Bale C., Bélisle E., Chartrand P., Deckerov S., Eriksson G., Hack K., Jung I.-H., Kang Y.-B., Melançon J., Pelton A.: *Calphad* 33, 295 (2009).
 50. Clever H. L., Derrick M. E., Johnson S. A.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21, 941 (1992).
 51. Wesolowski D. J., Bénézeth P., Palmer D. A.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 971 (1998).
 52. Zhang Y., Muhammed M.: *Hydrometallurgy* 60, 215 (2001).
 53. Chen A.-L., Xu D., Chen X.-Y., Zhang W.-Y., Liu X.-H.: *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22, 1513 (2012).
 54. Ding Z.-Y., Chen Q.-Y., Yin Z.-L., Kui L.: *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23, 832 (2013).
 55. Li S., Yang G.: *J. Phys. Chem. C* 114, 15054 (2010).
 56. Tang C., Spencer M. J., Barnard A. S.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 22139 (2014).
 57. Na S.-H., Park C.-H.: *J. Korean Phys. Soc.* 56, 498 (2010).
 58. Kotmool K., Bovornratanaraks T., Chakraborty S., Ahuja R.: *J. Appl. Phys.* 117, 114309 (2015).
 59. Koster R. S., Fang C. M., Dijkstra M., van Blaaderen A., van Huis M. A.: *J. Phys. Chem. C* 119, 5648

- (2015).
60. Spencer M. J. S., Wong K. W. J., Yarovsky I.: *Mater. Chem. Phys.* *119*, 505 (2010).
 61. Marana N., Longo V., Longo E., Martins J., Sambrano J.: *J. Phys. Chem. A* *112*, 8958 (2008).
 62. Cooke D. J., Marmier A., Parker S. C.: *J. Phys. Chem. B* *110*, 7985 (2006).
 63. Meyer B., Marx D.: *Phys. Rev. B* *67*, 035403 (2003).
 64. Wander A., Harrison N.: *Surf. Sci.* *457*, L342 (2000).
 65. Navrotsky A.: *Inter. J. Quantum Chem.* *109*, 2647 (2009).
 66. Bayarjargal L., Wiehl L., Winkler B.: *High Pressure Res.* *33*, 642 (2013).
 67. Baviskar P. K., Nikam P. R., Gargote S. S., Ennaoui A., Sankapal B. R.: *J. Alloys Compd.* *551*, 233 (2013).
 68. Guo T., Yao M.-S., Lin Y.-H., Nan C.-W.: *CrystEngComm* *17*, 3551 (2015).
 69. Grzanka E., Gierlotka S., Stelmakh S., Palosz B., Strachowski T., Swiderska-Sroda A., Kalisz G., Lojkowski W., Porsch F.: *Z. Kristallogr., Suppl.* *23*, 337 (2006).
 70. Liang J. Y., Guo L., Xu H. B., Jing L., Dong L. X., Hua W. Z., Yu W. Z., Weber J.: *J. Cryst. Growth* *252*, 226 (2003).
 71. Gao Z., Gu Y., Zhang Y.: *J. Nanomater.* *2010*, 13 (2010).
 72. Sambles J.: *J. Phys. Chem. Solids* *46*, 525 (1985).
 73. Barnard A.: *Rep. Prog. Phys.* *73*, 086502 (2010).
 74. Jiang Q., Li S.: *J. Comput. Theor. Nanosci.* *5*, 2346 (2008).
 75. Fan G., Chen J., Ma Y., Huang Z.: *Micro Nano Lett.* *7*, 795 (2012).

J. Leitner^a and D. Sedmidubský^b (^a*Department of Solid State Engineering,* ^b*Department of Inorganic Chemistry, University of Chemistry and Technology, Prague*):
Preparation, Properties and Utilization of Nanostructured ZnO

Zinc oxide, ZnO, belongs to multifunctional oxide materials. The current worldwide production exceeds one million tons per year and its application spectrum is unusually broad: additive to rubber, cement and concrete, white pigment for paintings and coatings, material for electronics and sensorics, catalyst for organic syntheses, additive to cosmetic preparations, pharmaceutical component, component of food supplements for human and animals and a wide variety of other applications. The interest in zinc oxide was stimulated by recent achievements in mastering a controlled synthesis of nanostructured ZnO, such as nanoparticles of different shapes, nanowires, nanolayers, compact polycrystalline materials with a defined grain size 1–100 nm, as well as nanocomposites, which substantially broaden the range of prospective applications. Reducing the size of particles and structures below 100 nm is related to significant changes of a variety of physical and chemical properties. This article brings a comprehensive view of issues related to nanostructured ZnO. Using a simple thermodynamic model, published data describing the effect of the ZnO nanoparticle and nanostructure size and shape on their structural and chemical stability, solubility in water and aqueous media as well as on miscibility with other metal oxides are interpreted in terms of a top-down approach.