SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO POR EL PROCESO SOL-GEL

Bruna Martinello Savi, Larissa Rodrigues, Adriano Michael Bernardin

Ceramic and Glass Materials Group, Santa Catarina Extreme South University,
Av. Universitária 1105, 88.806-000, Criciúma, SC, Brasil

amb@unesc.net

RESUMEN

El objetivo de este estudio ha sido la obtención y caracterización de nanopartículas de ZnO por la técnica sol-gel. Para la síntesis se utilizaron $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2$ y NaOH como precursores. El NaOH se disolvió en agua destilada a una concentración de 1.0 M con agitación hasta la temperatura de reacción deseada (50°C y 90°C). Se aditivaron 0.5 M $ZnCl_2$ y 0.5 M $Zn(NO_3)$ por goteo (60 y 30 min). El polvo se caracterizó por DRX (Cu Kα), UV-Vis y HR-TEM. Se obtuvieron nanopartículas de ZnO con tamaños de cristalitos entre 20 y 40 nm (HR-TEM y DRX). Los resultados de la espectrometría UV-Vis mostraron que la energía del hueco de banda, dada por la absorbancia a 300 nm depende del precursor utilizado.

1. INTRODUCCIÓN

El óxido de zinc es un compuesto químico que se encuentra en la naturaleza en el mineral llamado zincita y ha atraído mucha atención recientemente debido a su bajo coste y a que se puede obtener con técnicas sencillas (1). El ZnO cristaliza en la estructura hexagonal típica de la wurzita donde los átomos de oxígeno y zinc están organizados espacialmente de forma que los átomos de O se sitúan en una estructura hexagonal cerrada, mientras que los átomos de Zn ocupan el centro de la estructura hexagonal distorsionada (2). Además, es un material semiconductor del grupo II-VI con un gran hueco de energía de aproximadamente E_g = 3.2 eV, un amplio intervalo de energía de excitación y conductividad eléctrica controlada (3); cuando se dopa con metales de transición exhibe el fenómeno ferromagnético a temperatura ambiente, y por ello ha atraído mucho interés debido a sus potenciales aplicaciones en "spintronics" (4).

Los polvos nanocristalinos – debido a su tamaño medio de partícula (por debajo de 100 nm) – pueden presentar diferentes comportamientos a causa de una mayor energía superficial a causa de una elevada área superficial y el hueco más grande entre la banda de valencia y la banda de conducción, siendo efectos característicos de los tamaños próximos al de los átomos. Estos fenómenos pueden incrementar los usos potenciales del material, incluyendo propiedades ópticas, químicas y electromagnéticas entre otras. Por lo tanto, debido a sus excepcionales características físicas y químicas (5), el óxido de zinc (ZnO) nanométrico es una importante materia prima para muchas aplicaciones como el diseño de varistores, sensores de gas, óxidos luminiscentes (6), caucho, pinturas, cerámicas u otros (7).

El ZnO es insoluble en agua y etanol pero es soluble en ácidos minerales diluidos y es un polvo fino, blanco o ligeramente amarillento. En grandes cantidades y alta pureza, se recomienda para usos en las industrias farmacéuticas, de la alimentación y de la cosmética (8). El óxido de zinc es un metal de transición y un semimetal que puede reaccionar con ácidos y bases generando agua y sal. Ya que el óxido de zinc presenta propiedades intermedias entre los óxidos ácidos y básicos, puede comportarse como ambos (9). Es un material semiconductor tipo "n" intrínseco que cristaliza en el sistema hexagonal; es relativamente barato y presenta una baja toxicidad, siendo muy efectivo en la protección contra los rayos UV. El ZnO es un material excelente para la fabricación de pantallas solares, porque absorbe los rayos ultravioleta (UV) y combate los potenciales problemas asociados a la exposición al sol.

La búsqueda de materiales cerámicos nanoestructurados que generen materiales de altas prestaciones ha llevado al desarrollo de varios métodos químicos a escala de laboratorio. Entre los diferentes métodos de síntesis química están el método sol-gel (10), pirólisis por pulverización (11), reacción de combustión líquida (12), síntesis hidrotérmica (13), atomización (14) y el método Pechini (15), destacando el método de reacción de combustión que utiliza las reacciones redox entre

los productos de descomposición del nitrato y un combustible, como por ejemplo la urea. Un método alternativo es el llamado proceso "soloquímico", un método sol-gel que produce polvos nanométricos, utilizado inicialmente para producir ZnO (16), donde una solución inicial que contiene un complejo de zinc se descompone para formar polvo nanométrico de óxido de zinc. Otro nombre para este método es el método soloquímico de dos fases (TSSC). El método se puede utilizar también para producir otros óxidos, como NiO y Mn_2O_3. La mezcla de un compuesto químico puro (que contenga el complejo de zinc) con un segundo reactivo genera la formación de un polvo nanométrico.

El polvo nanométrico formado por el proceso soloquímico se puede dopar a continuación con otros óxidos y el producto puede ser un nanocomposite. Las nanopartículas del composite se usan comúnmente como varistores con una morfología nanoestructurada. Los resultados de los trabajos más recientes muestran la síntesis de los nanopolvos de ZnO a partir de la reacción soloquímica de dos fases (16-17).

$$(NH_4)_2ZnO_2 + H_2O \rightarrow ZnO + 2NH_4OH$$

Por tanto, este trabajo propone el uso de la síntesis sol-gel (proceso soloquímico de dos fases) para la producción de polvos de óxido de zinc nanoestructurados en función del tipo de precursor, temperatura de síntesis y tiempo de goteo, para evaluar la influencia de estas condiciones sobre la estructura y morfología de los polvos obtenidos. El principal objetivo es la síntesis de nanopartículas para su deposición en la superficie de baldosas cerámicas para poder obtener cerámicas funcionales.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Como precursores para la síntesis se utilizaron el cloruro de zinc ($ZnCl_2$), nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2$) e hidróxido de sodio (NaOH), todos de calidad analítica. La unidad de producción de los nanocristales de ZnO (nano-ZnO) consistía básicamente en un reactor con calefacción. El NaOH se disolvió en agua destilada a una concentración de 0.1 M. La solución resultante se calentó bajo agitación constante a la temperatura de reacción deseada (50°C y 90°C).

Después de obtener la temperatura deseada, se aditivaron lentamente en el reactor una solución 0.5 M $ZnCl_2$ y otra 0.5 M $Zn(NO_3)_2$ (goteo durante 26 min y 52 min). Este procedimiento se llevó a cabo bajo agitación constante y se mantuvo la temperatura de reacción deseada a los valores deseados. El goteo de las soluciones de $ZnCl_2$ and $Zn(NO_3)_2$ en una solución alcalina acuosa da como resultado la precipitación inmediata de ZnO y el color de la solución cambia de transparente a blanco. Después de completar la dosificación, cada solución – de acuerdo con un diseño experimental – se agitaba durante dos horas, manteniendo la temperatura deseada.

El material formado en el reactor se filtró, se lavó varias veces con agua destilada y se secó en un horno de vacío a una temperatura máxima de 70ºC durante varias horas. En la tabla 1 se muestra el diseño experimental para obtener ZnO a partir de 0.5 M $ZnCl_2$ y 0.5 M $Zn(NO_3)_2$ usando 1.0 M NaOH a agitación constante a 50ºC y 90ºC.

Experimento nº	Precursor	Temp. (°C)	Dosificación (min)	Tamaño de cristalito (101) (Å)
1	Cloruro	50	26	261,1
2	Nitrato	50	26	241,0
3	Cloruro	90	26	210,1
4	Nitrato	90	26	261,4
5	Cloruro	50	52	247,1
6	Nitrato	50	52	255,6
7	Cloruro	90	52	217,3
8	Nitrato	90	52	258,8

Tabla 1. Diseño factorial completo 2^3 para la síntesis de nano-ZnO

Cada experimento corresponde a un precursor y a una condición de temperatura y de goteo. Después de cada síntesis, la muestra en polvo se analizó por DRX (Cu K_α (λ = 1,5418 Å), 40 kV y 30 mA, 2θ desde 0 a 80°, paso de 0,05° and tiempo de 1 s). El tamaño del cristalito se calculó por el método FWHM. El patrón de difracción de ZnO se obtuvo a partir de la base de datos de ICSD (número de ficha 57450). Las imágenes de alta resolución se obtuvieron por MET (200 kV, HRTEM). El análisis UV-Vis se realizó con la dilución de muestras nuevamente sintetizadas en agua desionizada (50% en vol. / 50% en vol.), con lecturas entre 200 y 800 nm con un espectrómetro de doble haz en un portamuestras de cuarzo (4 ml), y se leyó la absorbancia.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 presenta los patrones de DRX para los experimentos 1 a 8 del diseño experimental; se señala que los experimentos 2, 4, 6 y 8 están duplicados. En todos los difractogramas, el plano (101) – pico 3 en la figura 1 – es más intenso que los otros. Esta característica indica la dirección del crecimiento cristalino, el cual en el caso de ZnO se encuentra a lo largo del eje c (dirección [0001]) de la estructura de wurzita.

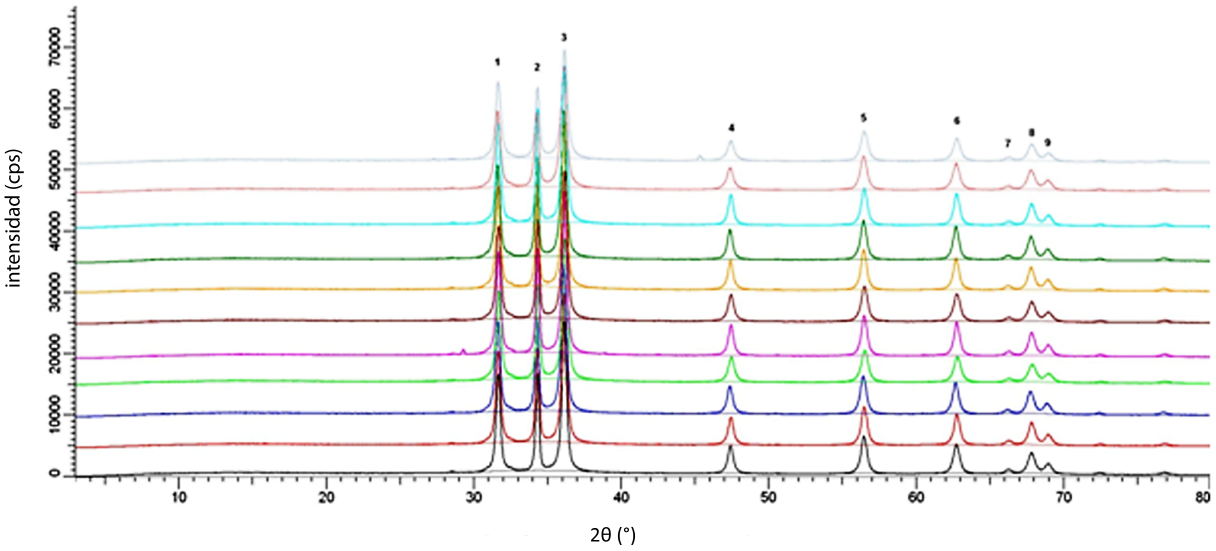

Figura 1. Patrones de difracción para el diseño factorial completo 2^3 para la síntesis de ZnO

La tabla 2 presenta el análisis de los resultados (ANOVA) para el tamaño del cristalito de las muestras en función del tipo de precursor, temperatura de síntesis y tiempo de goteo. El único factor con significación estadística que influye en el tamaño del cristalito es la interacción entre el tipo de precursor y la temperatura de síntesis, con resultados fiables (α = 0,224) de 77,6%. Los otros factores no eran estadísticamente significativos.

Factor	SQ	dF	MQ	F	p
Precursor	824,18	1	824,18	4,471	0,281
Temp. (°C)	408,98	1	408,98	2,219	0,376
Goteo (min)	3,38	1	3,38	0,018	0,914
Precursor × Temp.	1362,42	1	1362,42	7,392	0,224
Precursor × Goteo	44,18	1	44,18	0,240	0,710
Temp. × Goteo	2,00	1	2,00	0,011	0,934
Error	184,32	1	184,32		
Total	2829,46	7			

Donde: SQ = suma de cuadrados; dF = grados de libertad; MQ = cuadrados medios; F = ensayo de Fischer; p = fiabilidad

Tabla 2. Análisis de varianza para el tamaño de cristalito

El análisis de la curva de contorno para la interacción entre el tipo de precursor y la temperatura de síntesis, figura 2, muestra el fuerte efecto de la temperatura y del precursor, ya que el tamaño del cristalito es afectado igualmente por ambos factores: los valores más bajos para el tamaño del cristalito son obtenidos

para la temperatura más alta de síntesis, utilizando el cloruro como precursor. Los tamaños más grandes se obtienen con la combinación de baja temperatura con el cloruro, o con el nitrato a alta temperatura, demostrando que la curva de interacción presenta la forma de una silla de montar.

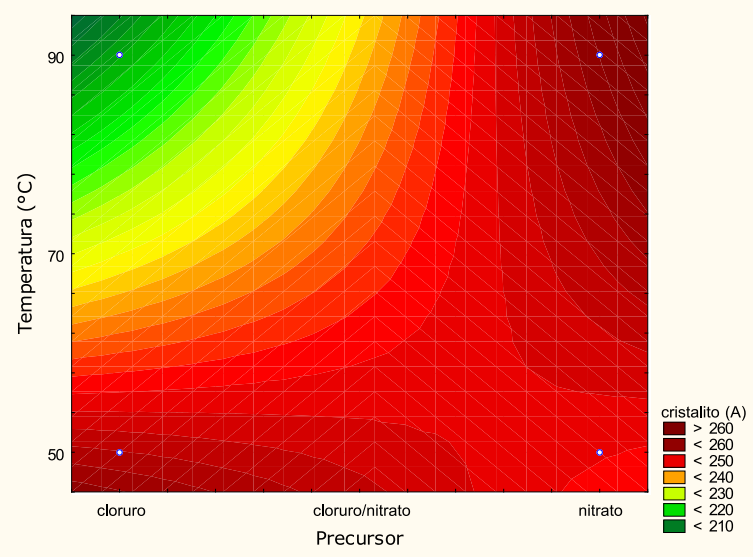

Figura 2. Curva de contorno para la interacción entre el tipo de precursor y la temperatura de síntesis

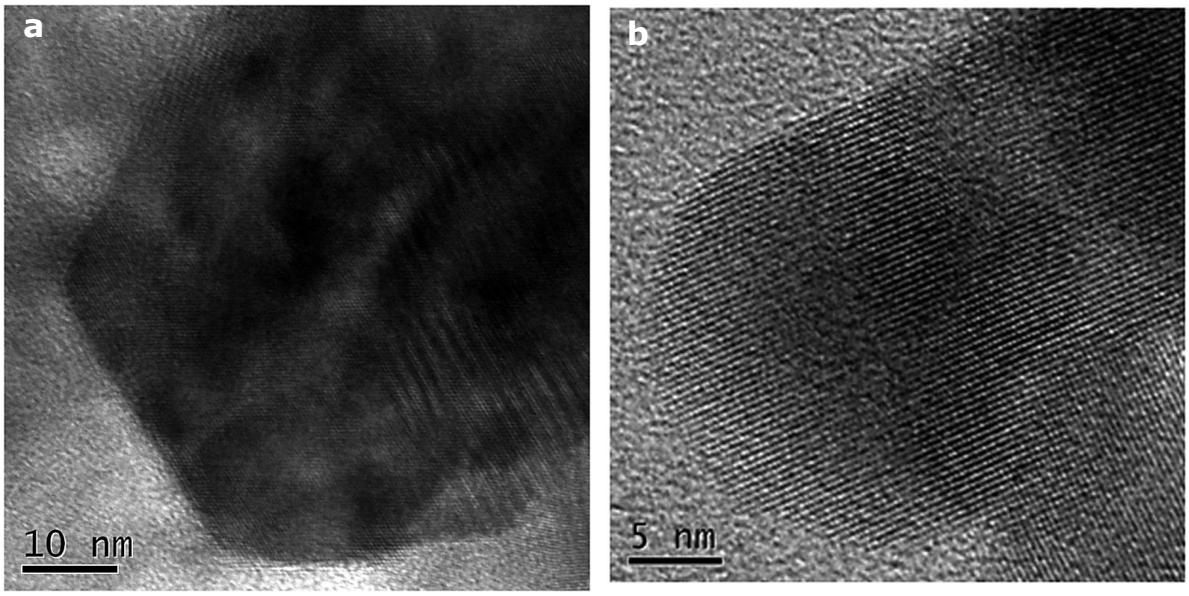

Figura 3. (a) Imagen MET de alta resolución del plano (101) de la estructura de wurzita para la condición $Zn(NO_3)_2$, 90°C y goteo de 52 min (b) detalle

La figura 3 presenta una imagen MET de alta resolución – y un detalle a una amplificación superior – utilizando el nitrato del zinc como precursor con la temperatura de síntesis de 90°C y un tiempo de goteo de 52 min. La imagen muestra el plano basal (101) de la estructura de wurzita, que tiene una velocidad de crecimiento más alta. Finalmente, en

la figura 4 se observa el espectro UV-Vis para la condición de síntesis utilizando el nitrato del zinc como precursor, temperatura de síntesis de 90°C y tiempo de goteo de 26 min. Se puede apreciar una fuerte absorbancia a ~ 300 nm, indicando que la síntesis dio lugar a muestras fotosensibles en la región UV.

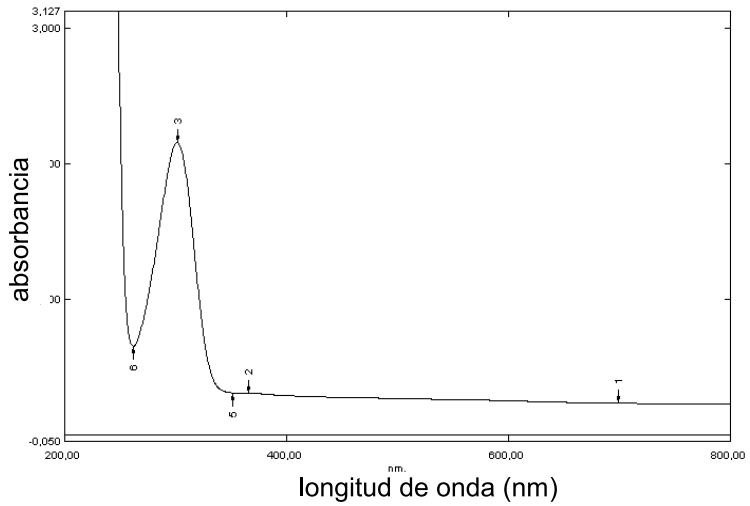

Figura 4. Espectro UV-Vis para la condición de síntesis: $Zn(NO_3)_2$, 90°C and goteo de 26 min

4. CONCLUSIÓN

Se han obtenido nanopartículas de ZnO con estructura de wurzita rápidamente y fácilmente a partir de una ruta sol-gel, utilizando el cloruro y el nitrato de zinc como precursores. Los resultados de los cálculos del tamaño del cristalito por el método FWHM a partir de los espectros de DRX indicaron que, para el plano (101), el tamaño del cristalito es una función del tipo de precursor ($ZnCl_2$ o $Zn(NO_3)_2$) y la temperatura de síntesis (50 a 90°C). El tamaño del cristalito más pequeño se obtuvo utilizando el cloruro como precursor a la temperatura de síntesis más alta, 90°C.

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) muestran que las nanopartículas de óxido de zinc se obtuvieron con formatos próximos a 30 nm (300 Å) para el plano basal (101). El análisis por HRTEM se está realizando todavía para todas las muestras. Finalmente, los resultados parciales de la espectroscopía UV-Vis muestra una fuerte absorbancia en la región UV (300 nm) para las muestras sintetizadas a partir del cloruro.

Sobre la base de los resultados, se utilizará la ruta más apropiada para obtener el nano ZnO con una mayor sensibilidad a la radiación UV para la síntesis de las nanopartículas a depositar en la superficie de baldosas cerámicas para poder obtener cerámicas funcionales.

BIBLIOGRAFÍA

[1] KOUDELKA, L.; HORÁK, J.; JARIABKA, P. Morphology of polycrystalline ZnO and its physical properties. Journal Materials Science, v.29, n.6, p.1497-1500, 2004.

[2] MARTINS, J.B.L.; SAMBRANO, J.R.; VASCONCELLOS, L.A.S.; LONGO, E.; TAFT, C.A. Análise teórica da interação de CO, CO_2 e NH_3 com ZnO. Química Nova, v.27, n.1, p.10-16, 2004.

[3] LOOK, D.C.; REYNOLDS, D.C.; JONES, R.L.; LITTON, C.W.; CANTWELL, G.; EASON, D.B. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. Applied Physics Letters, v.81, n.10, p.1830-1832, 2002.

[4] PRELLIER, W.; FOUCHET, A.; MERCEY, B. Oxide-diluted magnetic semiconductors: A review of the experimental status. Journal of Physics Condensed Matter, v.15, R1583, 2003.

[5] KWON, Y.J.; KIM, H.K.; LIM, C.S.; SHIM, K.B. Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized complex method via an organochemical route. Journal of Ceramic Processing Research, v.3, n.3, p.146-149, 2002.

[6] RAVI, V.; PASRICHA, R.; DHAGE, S.R. Synthesis of fine particles of ZnO at 100°C. Materials Letters, v.59, p.779-781, 2004.

[7] PEREZ-LOPES, O.W.; FARIA, A.C.; MARCILIO, N.R.; BUENO, J.M.C. The catalytic behavior of zinc oxide prepared from various precursors and by different methods. Materials Reserch Bulletin, 2005.

[8] RAMALHO, M.A.F. Avaliação da proporção de ácido cítrico/metal no tamanho da partícula de ZnO preparados pelo método de Pechini. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 2004.

[9] HORAK, J.; KOULDELKA, L. J Mater Sci., v.29, p.1497, 1994.

[10] SILVA, R.F. Filmes de óxido de zinco dopado com alumínio ou európio: Preparação e caracterização. Tese (Doutorado), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, 2001.

[11] ABRAROV, S.M.; YULDASHEV, Sh.U.; LEE, S.B.; KANG, T.W. Suppression of the green photoluminescence band in ZnO embedded into porous opal by spray pyrolysis. Journal of Luminescence, v.109, p.25-29, 2004.

[12] SOUSA, V.C. *et al*. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. International Journal of Inorganic Materials, v.1, p.235-241, 1999.

[13] WANG, J.; GAO, L. Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanowires. Solid State Communications, v.132, p.269-271, 2004.

[14] MACHADO, F; COSTA, A.C.F.M.; KIMINAMI, R.H.G.A. Cinética de sinterização de ZnO preparado pelo método de freeze-dried. En: 46° Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, p.1352-1362, 2002.

[15] LIMA, S.A.M.; SIGOLI, F.A.; DAVOLOS, M.R.; JAFELICCI Jr, M. Europium(III)-containing zinc oxide from Pechini method. Journal of Alloys and Compounds, v.344, p.280-284, 2002.

[16] VAEZI, M.R.; SADRNEZHAAD, S.K. Nanopowder synthesis of zinc oxide via solochemical processing. Mater. Des., v.28, p.515-519, 2007.

[17] WU, C.; QIAO, X.; CHEN, J.; WANG, H.; TAN, F.; LI, S. A novel chemical route to prepare ZnO nanoparticles. Mater. Lett., v.60, p.1828-1832, 2006.