

OBTENCIÓN DEL ZnO POR PRECIPITACIÓN QUÍMICA UTILIZANDO DIFERENTE MEDIO ALCALINO

Ortega-Aguilar, Julieta Nohely (1), Herrera-Pérez, Gabriel (2), Ramos-Ramírez Esthela (3)

1 [Departamento de Ingeniería en Materiales, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato] | Dirección de correo electrónico: [IS12110123@es.itesi.edu.mx, ortegui56@gmail.com]

2 [Departamento de Ingeniería en Materiales, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato] | Dirección de correo electrónico: [gaherrera@itesi.edu.mx]

3 [Departamento de Química, de la División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, de la Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [ramosre@ugto.mx]

Resumen

El ZnO es un material semiconductor con una banda prohibida de 3.32 eV, la estructura cristalina más estable es la Wurtzita mientras que para el ϵ -Zn(OH)₂ es la Wulffingita. El ZnO es un material de gran interés industrial se utiliza en varios campos. En las últimas décadas se han utilizado diferentes métodos para la síntesis del ZnO considerando alta tecnología; sin embargo, el método de precipitación química continúa siendo vigente manteniendo su gran interés en aplicarlo ya que su costo económico y tecnológico es relativamente muy bajo comparado con los antes mencionados. En este trabajo la obtención de los materiales de interés mediante la técnica de preparación química. La caracterización de los polvos obtenidos principalmente se utilizó la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para el análisis de la morfología y tamaño de partícula y la Difracción de Rayos-X (DRX) para la identificación de fases cristalinas. Con estos resultados previos se puede considerar que la composición química general de los polvos obtenidos preferentemente es ZnO y una porción considerable de ϵ -Zn(OH)₂.

Abstract

ZnO is a semiconductor material with a bandgap of 3.32 eV, the most stable crystal structure is Wurtzite while for ϵ -Zn(OH)₂ is the Wulffingita. ZnO is a great industrial interest material is used in various fields. In recent decades different methods have been used for the synthesis of ZnO considering high-tech; however, the method of chemical precipitation remains in effect maintaining its strong interest in applying as their economic and technological cost is relatively very low compared to the above. In this work the production of materials of interest by chemical preparation technique. The characterization of the obtained powders mainly Scanning Electron Microscopy (SEM) was used for analyzing the morphology and particle size and X-ray Diffraction (XRD) to identify crystalline phases. With these previous results can be considered that the overall chemical composition of the powders obtained preferably and a considerable portion of ϵ -Zn(OH)₂.

Palabras Clave

Nanoestructuras; ϵ -Zn(OH)₂; Wulffingita.

INTRODUCCIÓN

El ZnO es un material semiconductor con una banda prohibida de 3.32 eV, el cual ha atraído la atención ya que es un material que debido a sus propiedades tiene diversas aplicaciones, puede obtenerse con diferentes métodos tales como solvotermal, precipitación, deposición química de vapor, sol-gel, entre otros, y también con diferentes morfologías [1].

Nagaraju, et. al, sintetizó a condiciones hidrotermales el ZnO a partir de 3.47 mmoles de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ disueltos en 25 mL de agua destilada, posteriormente se adicionan 10 mL de una solución acuosa que contiene 20 mmoles de NaOH. La temperatura de reacción se mantuvo a 180 y 200 °C durante un tiempo de recristalización de 6 y 20 hrs, hasta alcanzar un pH de 9 en todos los casos y reporta que se obtienen tres morfologías nanoagujas, nanobarras y microbarras [2]. Jing Wang, et. al, de igual manera sintetiza nanobarras de ZnO a partir de $\epsilon-Zn(OH)_2$, el cual fue preparado a temperatura ambiente utilizando una solución de $ZnSO_4$ 2 M que fue goteada a 5 mL/min a una solución 4 M de NaOH [3].

Amrut S. Lanje, et. al, sintetizó nanopartículas esféricas de ZnO por el método de precipitación utilizando 10 mL de una solución de $Zn(NO_3)_2$ 2 M de NaOH como agente precipitante, éste fue goteado a la solución de nitrato [4]. M. K. Debanath, et. al, sintetizaron el ZnO en forma de nanopartículas esféricas, utilizando también $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ como fuente de Zn^{+2} , pero en este caso utilizaron NH_4OH como álcali. Y suspenden la adición cuando alcanzan un valor de pH de 7.5 [5]. Mientras que Narges Kiomarsipour, et. al, obtuvo nanobarras, submicrobarras y microbarras de ZnO; partiendo de una solución de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ pero en su caso utilizó KOH como agente precipitante y se mantiene como el reactivo en exceso [6].

El objetivo general de este trabajo es sintetizar nanopartículas de ZnO por el método de precipitación química a partir de $\epsilon-Zn(OH)_2$. E

identificar el efecto del agente precipitante en las fases del precipitado obtenido.

MATERIALES Y MÉTODOS

De forma paralela se preparan dos soluciones, una solución aporta $Zn^{+2}(ac)$ y la otra del agente precipitante, se considera la relación estequiométrica de acuerdo a la reacción siguiente: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O(ac) + 2B(OH)(ac) \rightarrow Zn(OH)_2(s) + B_2SO_4(ac)$, donde B representa a los iones Na^{+1} , NH_4^{+1} o K^{+1} . Por lo tanto cuando se utiliza $NaOH(ac)$ la muestra se llamará ZnA0, para el caso $NH_4OH(ac)$ se denominó ZnB0 y por último para el caso del $KOH(ac)$ se le denominó ZnC0. A la solución de $ZnSO_4$ se le adicionó gota a gota el volumen de la solución alcalina. Durante la adición, la mezcla se mantuvo con agitación vigorosa y a temperatura ambiente de 25 ° C, al final de esta adición se mantiene en recristalización durante 30 min. Posteriormente, los precipitados obtenidos se centrifugaron y lavaron con H_2O destilada a temperatura ambiente. Para determinar la presencia de iones SO_4^{-2} se añadieron dos o tres gotas de $BaCl_2(ac)$ al 1 % al líquido remanente de cada lavado. Después de lavar las pastas tres veces se secaron a 25 °C, para después calcinarlas a 300 y 900 °C para obtener el $ZnO(s)$ en polvo [7]. La caracterización de las fases cristalinas se realizaron mediante en un difractómetro marca INEL modelo Equinox (DRX). La morfología de partícula realizó en un microscopio electrónico de Barrido (SEM) marca Jeol modelo JSM-6390, para el análisis elemental el microscopio cuenta con un espectrofotómetro de Energía Dispersa (EDS) como con detector (EDS).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1, se presenta los patrones DRX de cada muestra, tanto secas como calcinadas en atmósfera de aire. Para el caso ZnA0 se identifica claramente la obtención del $\epsilon-Zn(OH)_2$ por la presencia de las señales a valores de 2θ de 20 a

30, y tiene presentes las difracciones de los planos (100), (002) y (101) a 32, 34 y 36 grados de 2θ , que son los valores característicos de la wurtzita [8-10]. Se identifica en la muestra ZnB0 que aparentemente es poco el ZnO presente y para el caso de la muestra ZnC0 no se tiene ϵ -Zn(OH)₂. La formación del ZnO a partir del ϵ -Zn(OH)₂ se obtiene a partir del secado a 100 °C de la muestra ZnA0.

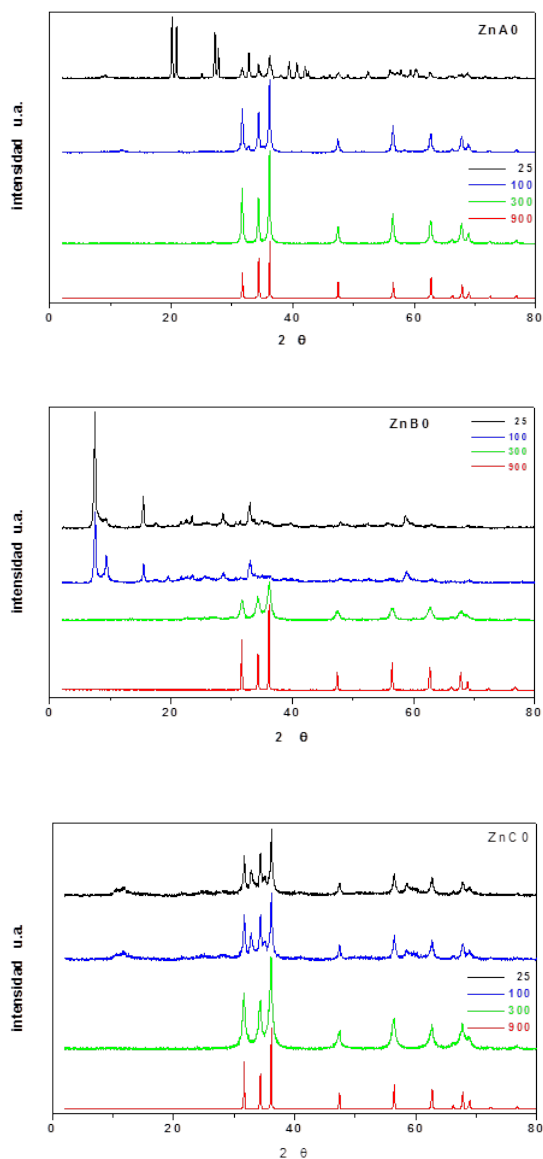


Figura 1. Difractogramas de los polvos sintetizados calcinados y sin calcinar.

En los resultados de espectroscopia de infrarrojo que se muestran en la Figura 2, se observa que al secar las muestras desde temperatura ambiente hasta los 300 °C en todos los caso esta presente un conjunto de bandas de 1300 a 100 cm⁻¹, se le atribuye a la presencia de que se le atribuye a la presencia de iones SO₄²⁻, además que desaparecen al calcinar a 900 °C.

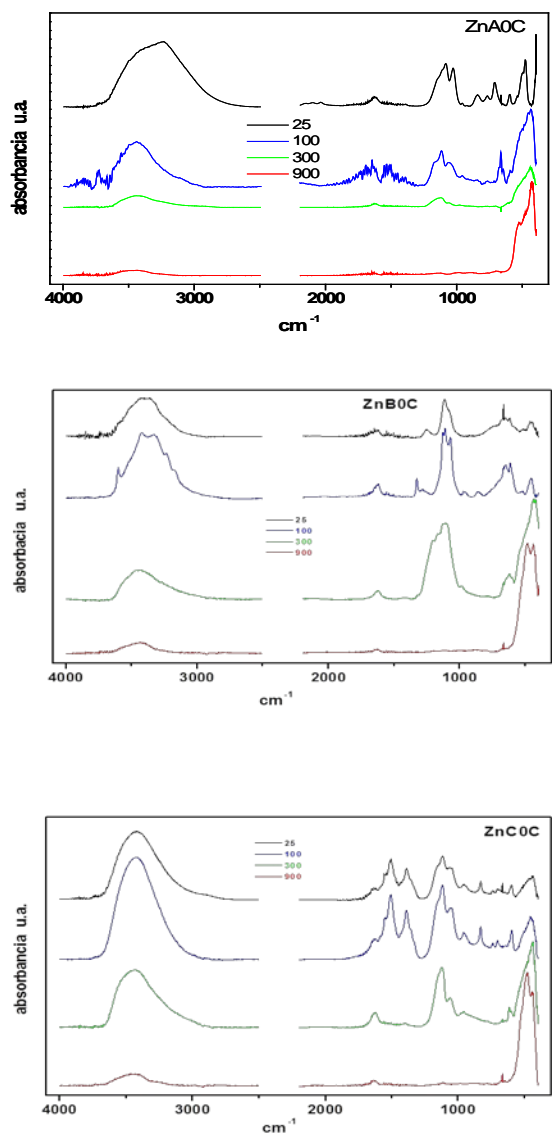


Figura 2. Espectros infrarrojos de las muestras calcinadas y sin calcinar.

Los resultados de la microscopía electrónica (SEM) se muestran en la Figura 3, se identifica directamente diferentes morfología de partícula.

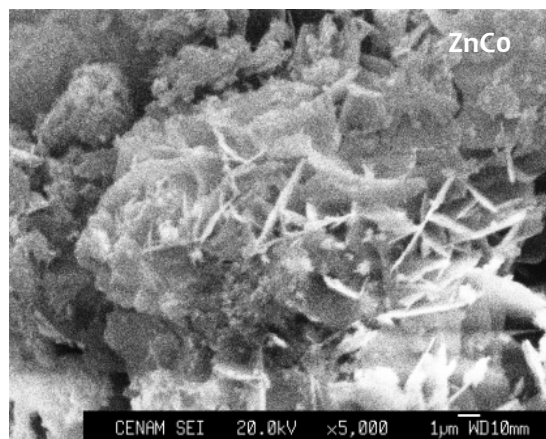
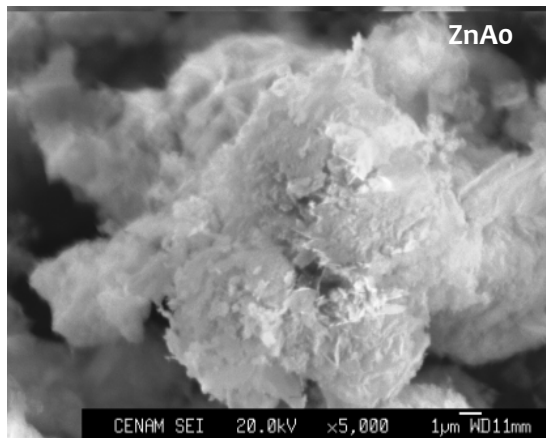


Figura 3. Micrografías de las muestras sin calcinar.

CONCLUSIONES

Los resultados de FTIR muestran que este tipo de materiales a base de mezclas de ZnO y ϵ -Zn(OH)₂ de tienen una afinidad considerable para los iones SO₄²⁻, tenido su eliminación solamente a calcinación a alta temperatura.

Mediante la técnica de precipitación química s puede obtener ZnO secando a 100 °C y presión atmosférica al igual que a condiciones hidrotermales reportadas en la literatura científica.

Los resultados de DRX y SEM contienen evidencia de que la precipitación con hidróxido de amonio promueve la formación de estructura en forma de placa u hojuelas. A diferencia para el caso del NaOH como agente precipitante.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro Nacional de Metrología (CENAM) por el apoyo en la caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Al Tecnológico Nacional de México (TecNM) por el apoyo otorgado al Proyecto 091.14-PD 2014 y al Programa de Fomento a las Vocaciones científicas y Tecnológicas en Niños y Jóvenes Mexicanos del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) Convocatoria 2016.

REFERENCIAS

- [1] Hongqiang Wang, Caihong Li, Haigang Zhao, Ru Li, Jinrong Liu, (2013). Synthesis, characterization, and electrical conductivity of ZnO with different morphologies. *Powder Technology* (239) 266-271.
- [2] G. Nagaraju, S. Ashoka, P. Chithaiah, C.N. Tharamani, G.T. Chandrappa, (2010). Surfactant free hydrothermally derived ZnO nanowires, nanorods, microrods and their characterization. *Materials Science in Semiconductor Processing* (13) 21-28.
- [3] Jing Wang, Chengxiang Liu, Lan Xiang, (2011). Influence of Sodium Dodecyl Sulfonate on the Formation of ZnO Nanorods from ϵ -Zn(OH)₂. *Journal of Nanomaterials* (Volume 2013) 1-6.
- [4] Amrut S. Lanje, Satish J. Sharma, Raghmani S. Ningthoujam, J.-S. Ahn, Ramchandra B. Pode, (2013). Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method. *Advanced Powder Technology* (24) 331-335.
- [5] M.K. Debanath, S. Karmakar, (2013). Study of blueshift of optical band gap in zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by low-temperature wet chemical method. *Materials Letters* (111) 116-119.

- [6] Narges Kiomarsipour, Reza Shoja Razavi, Kamal Ghani, Marjan Kiomarsipour, (2013). Evaluation of shape and size effects on optical properties of ZnO pigment. *Applied Surface Science* (270) 33-38.
- [7] Gabriel Herrera Pérez, Julieta Nohely Ortega Aguilar, Cesar Enrique Contreras Villegas, (2015). Preparación de $Zn(OH)_2/ZnO$ mediante precipitación química en medio alcalino. En memorias de CONAMET/SAM. 15° congreso internacional de metalurgia y materiales.
- [8] Jing Wang, Pengyang Ma, Lan Xiang, (2015). Effects of NaOH on formation of ZnO nanorods from $\epsilon-Zn(OH)_2$. *Materials Letters* (141) 118-121.
- [9] Jing Wang, Chengxiang Liu, and Lan Xiang, (2013). Influence of Sodium Dodecyl Sulfonate on the Formation of ZnO Nanorods from $\epsilon-Zn(OH)_2$. *Journal of Nanomaterials* (ID 621378) 1-6.
- [10] Hongqiang Wang, Caihong Li, Haigang Zhao, Ru Li, Jinrong Liu, (2013). Synthesis, characterization, and electrical conductivity of ZnO with different morphologies. *Powder Technology* (239) 266–271.