

Síntesis de Nanoestructuras de ZnO via microondas

Alejandro Ávalos^a, Idalia Gómez^{a*}

^a Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Laboratorio de Materiales I, Edificio CELAES, Av. Universidad s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L.

*E-mail: idaliagomezmx@yahoo.com.mx

Resumen

Las nanoestructuras de óxido de zinc son de gran importancia debido a las diversas aplicaciones en optoelectrónica, sensores telemétricos, bio-funcionales y en celdas solares. En este trabajo se propone la síntesis de nanoestructuras de óxido de zinc por vía microondas, utilizando como reactivos el 1-butanol y acetato de zinc dihidratado. Se estudiará el efecto del tiempo de reacción y la concentración de agua, en la síntesis y morfología de nanoestructuras de óxido de zinc. Los análisis por difracción de Rayos X muestran la obtención de wurtzita, así también por UV-Vis se denotó un efecto en el cambio de absorbancia en función del tamaño de partícula el cual fue menor a 100nm.

Palabras Clave: microondas, semiconductor, ZnO, nanopartículas.

Abstract

The zinc oxide nanostructures are of great importance due to the various applications as optoelectronics, sensors, telemetry, bio-functional and solar cells. In this paper, we propose the synthesis of zinc oxide nanostructures by microwaves, using reagents such as 1-butanol and zinc acetate dihydrate. Effects of reaction time and concentration of water in the synthesis and morphology of zinc oxide nanostructures were studied. X-Ray diffraction analysis shows the phase of wurtzite, UV-Vis shows an effect in variation of nanoparticle size, which was already of 100nm.

Keywords: microwave, semiconductor, ZnO, nanoparticles.

1. Introducción

En los últimos años, los semiconductores, tales como los calcogenuros de metales de transición, han provocado gran interés en la comunidad científica debido a las propiedades que se ha encontrado que presentan, en especial cuando estos materiales se trabajan a escala nanométrica, ya que estos cuentan con aplicación en sistemas optoelectrónicos, sensores, celdas solares, entre otros.

Para realizar la síntesis de nanopartículas semiconductoras se han empleado diversas rutas, como la coprecipitación, sol-gel, deposición química en fase vapor, deposición física en fase vapor, fluidos supercríticos, así como el uso de precursores sencillos o compuestos organometálicos en solventes coordinantes.^{6,7,8,10,14}

El óxido de zinc se conoce como un importante semiconductor y material piezoeléctrico. Las nanoestructuras de óxido de zinc son interesantes para estudiarse no sólo por las recientes manifestaciones de singulares propiedades físicas como las emisiones de UV y propiedades fotoconductoras de nanocables^{8, 16}, sino también, por una gran variedad de morfologías que se pueden formar¹⁷. Algunas de las nanoestructuras de ZnO reportadas en literatura son nanocables, nanovarillas, nanocintas, nanoplatos, nanotubos, tetravainas, y estructuras estrelladas¹⁸. La amplia variedad de morfologías nanoestructurales de ZnO ofrece oportunidades para la examinación de los factores que rigen su crecimiento, el descubrimiento de nuevas propiedades, y el uso potencial de estas nanoestructuras para fotocatalisis heterogénea y estudios catalíticos.

Aquí se propone el estudio del tipo de estructura que se pudiera formar al utilizar otro método de síntesis como es el de microondas.^{6,14,15}

2. Materiales y métodos

Síntesis del óxido de zinc a diferentes tiempos de calentamiento en microondas

Se pesó una cantidad requerida de acetato de zinc y se le agregó el volumen necesario de 1-butanol para preparar una solución 0.5M, se disolvió el acetato de zinc en el 1-butanol a una temperatura de 55° C, se sometieron a calentamiento de microondas de 2.45 GHz aproximadamente a 1650 W de potencia a varios tiempos. Después se colocó en una mufla a una temperatura de 95° C por 2 horas para que se secase.

Caracterización de las partículas obtenidas

Para la caracterización de las partículas de ZnO, se realizaron estudios con diversas técnicas analíticas. Imágenes de microscopía óptica se realizaron en un equipo Olympus BX60 acoplado a un software de análisis de imagen Image-Pro Plus v4.5.1.22, con la finalidad de observar imágenes a nivel de resolución de hasta 0.2 µm. El análisis térmico diferencial se llevó a cabo en un equipo DTA-TGA marca Shimadzu 2100TA Instruments, con el fin de determinar la estabilidad térmica y estructural de las muestras obtenidas, además, de determinar la posible presencia de impurezas. Los espectros de UV-Vis fueron realizados en un Espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 12 para las muestras en dispersión, para así observar la longitud de onda a la que absorbe nuestro compuesto. Los espectros de luminiscencia se realizaron en un aparato de Fluorescencia, para así observar las características ópticas de las nanoestructuras obtenidas. Con SEM observamos el tipo de morfología que tiene nuestro compuesto con una alta definición, además que con esta caracterización

pudimos ver los arreglos morfológicos de las muestras obtenidas. La difracción de rayos X se llevó a cabo en un difractómetro Siemens D5000 utilizando radiación Cu α (λ 1.5418 Å), la intensidad fue media en el intervalo de 2θ entre 5° y 90° con un tiempo de 0.05° , con este determinamos la fase mineralógica presente en nuestra muestra.

Síntesis del óxido de zinc con diferentes concentraciones de agua

Se pesó una cantidad requerida de acetato de zinc y se le agregó cierta cantidad de agua para respetar las concentraciones mostradas en la Tabla 1, se le agregó el volumen necesario de 1-butanol para tener una concentración de 0.5M de acetato de zinc, se disolvió el acetato de zinc en el 1-butanol a una temperatura de 55°C , se sometieron a calentamiento de microondas de 2.45 GHz aproximadamente a 1650 W de potencia al tiempo que ya se había encontrado para la síntesis de ZnO.

Tabla 1. Concentración de Agua

Experimento	Concentración de agua
1	0.10M
2	0.20M
3	0.30M
4	0.40M

Después se colocó en una mufla a una temperatura de 95°C por 2 horas para que se evapore el solvente y se seque.

Observación de las propiedades ópticas y la morfología

Se realizaron estudios con diversas técnicas analíticas. Los espectros de luminiscencia se realizaron en un aparato de fluorescencia, para así observar las características ópticas de las nanoestructuras obtenidas. Con SEM en esta caracterización pudimos ver los arreglos morfológicos de las muestras obtenidas.

3. Resultados y Discusión

Microscopia óptica

En la figura 1 y 2 se muestran los resultados obtenidos en los análisis por Microscopia óptica para las muestras de con 4 y 5 minutos de calentamiento en el microondas respectivamente.

Se pueden observar las partículas de óxido de zinc, se aprecia cómo el tamaño de partícula es inferior a la resolución del equipo. ($\leq 1\ \mu\text{m}$).

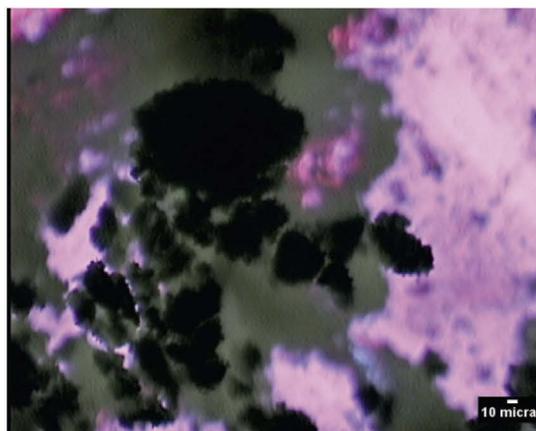


Figura 1. Micrografía óptica de ZnO sintetizado a 4 minutos de calentamiento.



Figura 2. Micrografía óptica de ZnO sintetizado a 5 minutos de calentamiento

Análisis térmico diferencial

En el termograma mostrado en la figura 3 se observa la aparición de un pico endotérmico alrededor de los 100°C , que representa aproximadamente el 2% en peso. Este pico se atribuye a la presencia de agua en la muestra. Se observan también otros dos picos exotérmicos a 300°C y 400°C aproximadamente, los cuales representan una pérdida en peso del 12%, esto se atribuye a la volatilización del acetato de butilo presente en la muestra.

En el termograma mostrado en la figura 4 se observa la aparición de un pico endotérmico alrededor de los 100°C , que representa aproximadamente el 1% en peso. Este pico se atribuye a la presencia de agua en la muestra. Se observan también otros dos picos exotérmicos a 300°C y 400°C aproximadamente, los cuales representan una pérdida en peso del 10%, esto se atribuye a la volatilización del acetato de butilo presente en la muestra.

La pérdida del acetato de butilo es mayor para la muestra tratada a 4 minutos que la muestra tratada a 5 minutos., lo cual indica que en mayor tiempo de calentamiento por microondas se tiene una mayor transformación a la fase ZnO.

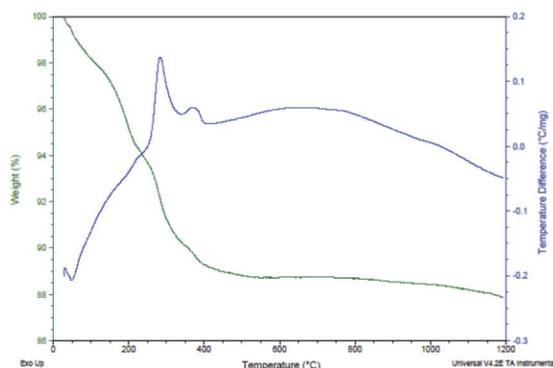


Figura 3. Termograma del ZnO sintetizado a 4 minutos de calentamiento.

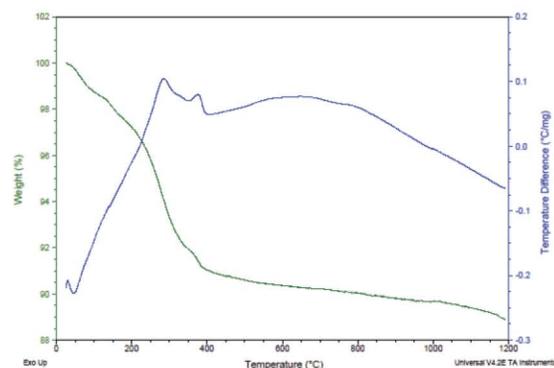


Figura 4. Termograma del ZnO sintetizado a 5 minutos de calentamiento.

UV-Vis

A partir de los espectros de absorción del ZnO presentados en las figuras 5 y 6 se calculó el valor de E_g por extrapolación de la parte recta del espectro hacia la intersección con el eje de longitud de onda, encontrando la longitud de onda a la cual comienza la absorción de luz, dicha longitud de onda transformada a energía representa la energía de banda prohibida, estimada en 3.02eV y 2.70eV para la muestra de 4 y 5 minutos respectivamente. Este valor de E_g difiere del valor 3.37 reportado en literatura^{24,25}, esto debido probablemente a la presencia de impurezas confirmadas por DTA-TGA. Sin embargo, es interesante notar que la muestra tratada a 4 minutos presenta la E_g Mayor que la de 5 minutos lo cual permite inferir un menor tamaño de partícula a 4 minutos.

En la figura 7 se observan las curvas de absorción de las diferentes muestras de ZnO sintetizadas a diferentes concentraciones de agua. Se puede apreciar que tienen un tipo de comportamiento similar, cada una se diferencia en las intensidades de los picos lo cual se puede deber al efecto que tiene el agua en la síntesis de ZnO, que se puede relacionar con cambios de tamaño de partícula.

A partir de los espectros de absorción del ZnO presentados en la Fig. 7 se calcularon los valores de E_g por

extrapolación de la parte recta del espectro hacia la intersección con el eje de longitud de onda, encontrando la longitud de onda a la cual comienza la absorción de luz, dicha longitud de onda transformada a energía representa la energía de banda prohibida, los valores estimados se presentan en la tabla 2.

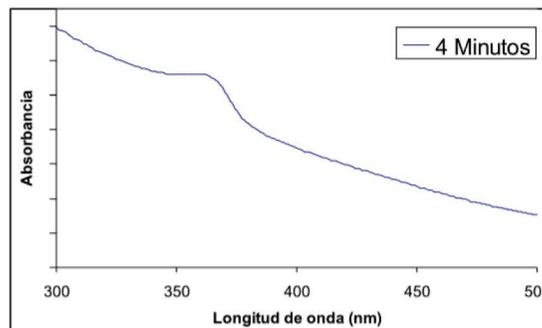


Figura 5. Espectro UV-Vis de ZnO sintetizado a 4 minutos de calentamiento.

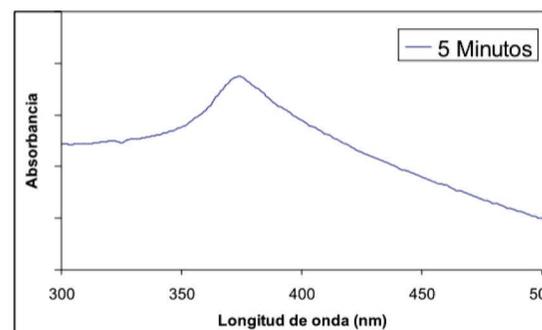


Figura 6. Espectro UV-Vis de ZnO sintetizado a 5 minutos de calentamiento.

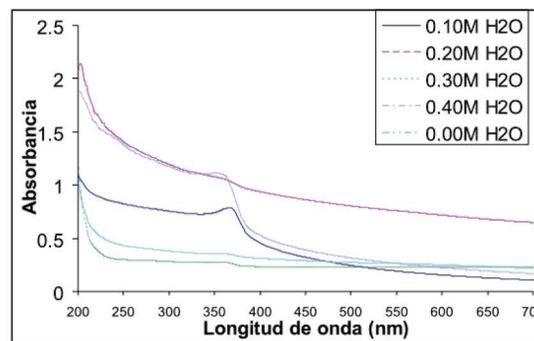


Figura 7. Espectro UV-Vis de ZnO a diferentes concentraciones de agua.

Cálculo de la Energía de banda prohibida (E_g)

El cálculo de la energía de banda prohibida se realizó tomando en cuenta el valor de la intersección de la recta tangente a la curva (señalada en la figura 7) con el eje de longitud de onda (λ). Este valor se utiliza en la ecuación de Planck que relaciona la energía de un fotón y la frecuencia de acuerdo a la ecuación 1.

$$hfE= \quad (1)$$

donde E : Energía (J), h : Constante de Planck: 6.6261×10^{-34} (Js), f : Frecuencia (Hz).

Tomando en cuenta la relación entre frecuencia y velocidad de la luz se tiene entonces la ecuación 2.

$$fc = \lambda \quad (2)$$

donde λ : Longitud de onda (m), c : velocidad de la luz en el vacío y f : Frecuencia (Hz)

Entonces la longitud de onda radiada se puede expresar de acuerdo a la ecuación 3.

$$E_g = hc/\lambda \quad (3)$$

E_g : Energía de banda prohibida (J), λ : Longitud de onda (m).

Teniendo finalmente la ecuación 4, la cual expresa la energía de separación en electrón volts (eV) y la longitud de onda en nm.

$$\lambda = 1024.1 \times E_g \quad (4)$$

Con la ecuación 4 y los datos obtenidos a partir de la figura 7, se determinaron los valores de energía de banda prohibida para los experimentos realizados (ver tabla 2).

Tabla 2. E_g Obtenidos.

Concentración de agua	E_g (eV)
0.10M	3.02
0.20M	2.64
0.30M	3.26
0.40M	3.06

Estos valores de E_g difieren del valor 3.37 reportado en literatura^{24,25}, lo cual se puede deber a que el efecto de la concentración del agua incide tanto en la morfología como en el tamaño de las partículas, teniendo una amplia dispersión de estas. Por lo que no es posible elucidar una posible tendencia del valor de E_g en función de la concentración de agua en los experimentos.

Luminiscencia

En la figura 8 se muestra a los espectros de luminiscencia de las partículas de ZnO sintetizadas a diferentes tiempos los cuales nos presentan dos picos de emisión a 530 nm y 780 nm, lo que nos indica que podemos tener dos tipos de morfologías, como puede ser nanovarillas o nanotubos, que al estar presentes las dos, pueden generar dos picos de emisión, lo cual se reporta en la literatura⁹, este tipo de morfología se puede deber a las microondas. También lo que se puede observar en este espectro es que el tiempo de irradiación por microondas afecta en la intensidad de los picos de emisión, lo cual se puede deber a que a mayor tiempo de calentamiento por microondas se obtiene mayor tamaño de partícula, disminuyendo o desfavoreciendo la luminiscencia.

En la figura 9 se muestran los espectros de luminiscencia de las partículas de ZnO sintetizadas a diferentes concentraciones de agua, en estos espectros se observa que para todas las partículas sintetizadas a las diferentes concentraciones de agua se presenta un comportamiento similar, pero con diferente intensidad en los picos de emisión, esto se puede deber a la concentración de agua utilizada en cada síntesis, que al ser un solvente polar favorece efectos de la luminiscencia, obteniendo una relación inversamente proporcional a la cantidad de H₂O adicionada a la muestra, observando un límite en el aumento de la luminiscencia en función de la concentración de agua utilizada el cual se aprecia que se da a 0.2M, pues a concentraciones mayores se observó una disminución en la luminiscencia.

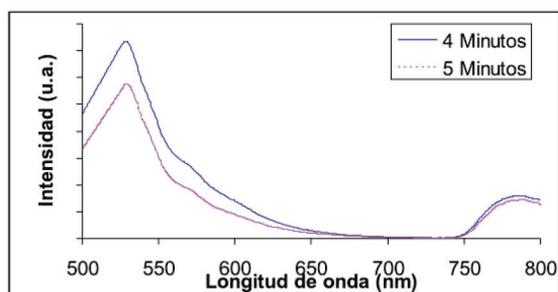


Figura 8. Espectro de Luminiscencia del ZnO a diferentes tiempos de calentamiento

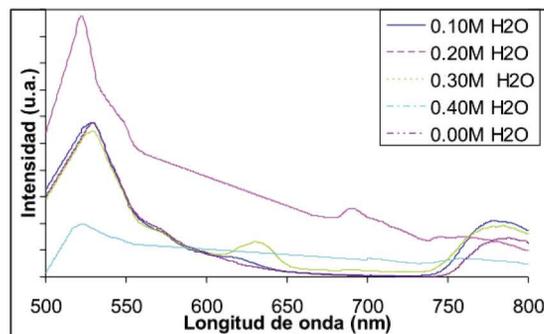


Figura 9. Espectro de Luminiscencia del ZnO a diferentes concentraciones de agua.

Difracción de Rayos X

En la figura 10 se presenta el difractograma obtenido para el ZnO sintetizado a 4 minutos de calentamiento, este coincide con las difracciones reportadas para dicho compuesto, el cual se encuentra en fase hexagonal,¹⁶⁻²³ pero a la vez, ciertos picos coinciden con la fase mineralógica Sclarita, que está presente en fase monoclinica.

También en la figura 10 se presenta el difractograma obtenido para ZnO sintetizado a los 5 minutos de calentamiento, este coincide con las difracciones reportadas para dicho compuesto, el cual se encuentra en fase hexagonal.^{16, 21, 22, 23}

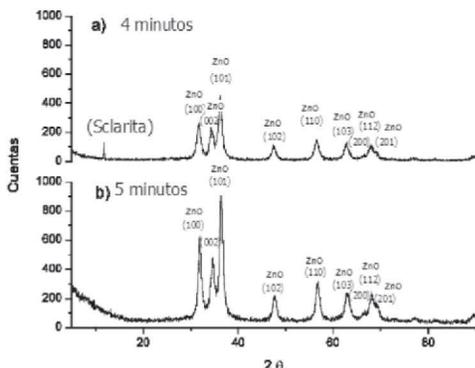


Figura 10. Difractogramas del ZnO a diferentes tiempos de calentamiento en el microondas.

La diferencia que hay entre los espectros de difracción de rayos X, se observa en uno la presencia de Sclarita, para la muestra tratada por 4 minutos y que para la muestra tratada a 5 minutos no se encuentra la presencia de la Sclarita aparte esta fase presenta mayor porcentaje de reacción. Lo cual corrobora lo encontrado por UV-Vis y DTA-TGA.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la micrografía mostrada en la figura 11 se pueden observar aglomeraciones de partículas de óxido de zinc menores a 1 μm las cuales fueron sintetizadas a 4 minutos de calentamiento en el microondas y en la figura 12 se observan aglomeración de partículas con un tamaño por debajo de los 100 nm las cuales fueron sintetizadas a 5 minutos de calentamiento en el microondas.

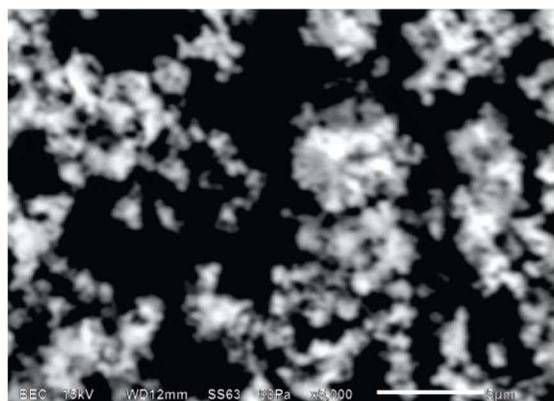


Figura 11. Imagen de ZnO sintetizado a 4 minutos.

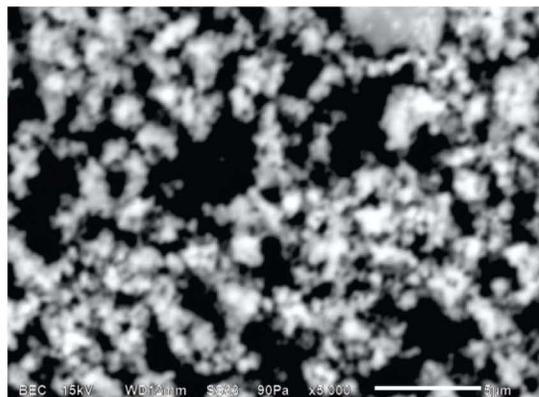


Figura 12. Imagen de ZnO sintetizado a 5 minutos.

Microscopía Electrónica de Barrido para las muestras de variación con agua

En la micrografía mostrada en la figura 13 se aprecia la morfología de hojas presentes en la muestra de ZnO, las cuales podríamos decir que son nanohojas.

En la micrografía de la figura 14 se aprecia que estos aglomerados laminares están formados por nanohojas.

En la micrografía mostrada en la figura 15 se observan varios tipos de aglomeraciones como son laminares y también esféricas, las cuales están conformadas por nanobarras.

En la micrografía que se observa en la figura 16 se observan esferas menores a 1 μm .

Las nanopartículas encontradas presentan un amplio rango de tamaño en esta escala (50-100nm), sin embargo, su morfología es predominantemente esférica.

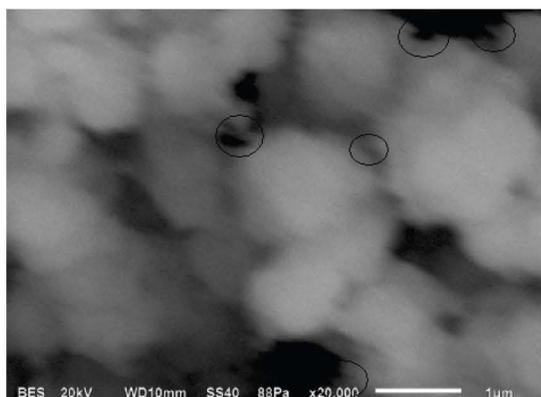


Figura 13. Imagen de ZnO con una concentración de 0.10M de agua.

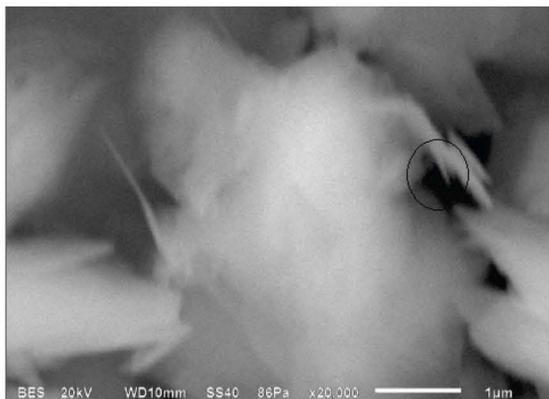


Figura 14. Imagen de ZnO con una concentración de 0.20M de agua.

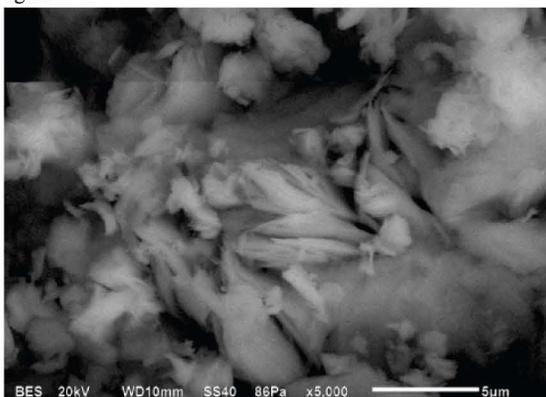


Figura 15. Imagen de ZnO con una concentración de 0.30M de agua.

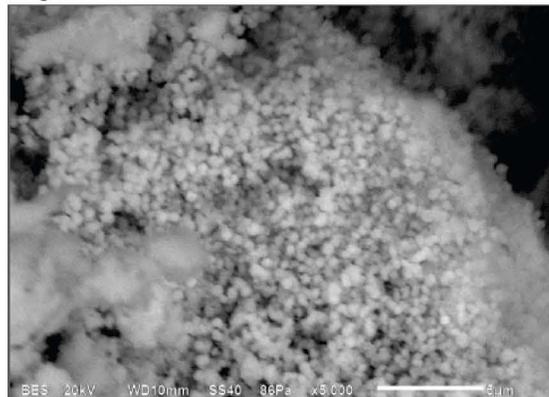


Figura 16. Imagen de ZnO con una concentración de 0.40M de agua.

1. Conclusiones

Las nanoestructuras de óxido de zinc pueden ser obtenidas por vía microondas con una fase hexagonal.

En menor tiempo de calentamiento por microondas se tiene un tamaño menor de partícula así como mayor luminiscencia.

La concentración de agua que se utiliza en la reacción afecta el tamaño y la morfología de las partículas.

El tiempo óptimo de calentamiento en microondas para obtener más de 95 % de nanopartículas de ZnO es de 5 minutos.

El agua adicionada a las mezclas de reacción afecta las propiedades ópticas del ZnO ya que hay una concentración límite de éste para que la intensidad de la luminiscencia

aumente, y después de pasar este límite, la intensidad de luminiscencia baja.

Que después de alcanzar la concentración límite de agua, la intensidad del pico de emisión disminuye, gracias a la presencia de oxígeno disuelto que se puede formar por la presencia del agua utilizada en la reacción de síntesis.

Las morfologías de las nanoestructuras sintetizadas son del tipo nanohojas, láminas y nanoesferas.

2. Agradecimientos

Se agradece al apoyo obtenido a través del proyecto SNI-CONACYT No. 102615. Así como a la Dra. Patricia del C. Zambrano Robledo y colaboradores, en el Centro de Investigación e Ingeniería en Aeronáutica (CIIA, FIME, UANL) por facilitar el uso del equipo de Microscopía Electrónica de Barrido.

3. Referencias

- (1) P. Gould. Nanomaterials face Control Measures. *Nanotoday*, (1), 34-39, (2006).
 - (2) S. Murugesan, T.J. Park, H. Yang, S. Mousa, R. J. Linhardt. Blood Compatible Carbon Nanotubes – Nano-based neoproteoglycans. *Langmuir*, (22), 3461-3463, (2006).
 - (3) J. Lin, S. Qiu, K. Lewis, A. M. Klibanov. Bactericidal Properties of Flat Surfaces and nanoparticles Derivatized with Alkylated Polyethylenimines. *Biotechnol. Prog.*, (18), 1082-1086, (2002).
 - (4) Y. Xu, D. Zhao. Removal of Lead from Contaminated Solid Using Poly(amidoamine) Dendrimers. *Ind.Eng. Chem. Res.*, (45), 1758-1765, (2006).
- www.nanotechproject.org
- (5) . Consultado el 5 enero de 2009 21:35.
 - (6) G. Cao, Nanostructures and Nanomaterials, *Imperial College Press*, (2004).
 - (7) Z. Hu, D. Escamilla-Ramirez, B. Heredia-Cervera, G. Oskam, and P. C. Searson, Synthesis of ZnO Nanoparticles in 2-Propanol by Reaction with Water, *J. Phys. Chem. B*, (109), 11209-11214, (2005).
 - (8) Chi-Liang Kuo, Tz-Jun Kuo, and M. H. Huang. Hydrothermal Synthesis of ZnO Microspheres and Hexagonal Microrods with Sheetlike and Platelike Nanostructures, *J. Phys. Chem. B*, (109), 20115-20121, (2005).
 - (9) Z. Li, Y. Xiong, and Y. Xie. Selected-Control Synthesis of ZnO Nanowires and Nanorods via a PEG-Assisted Route, *Inorg. Chem.*, (42), 8105-8109, (2003).
 - (10) S. Kunjara, N. Ayudhya, P. Tonto, O. Mekasuwandumrong, V. Pavarajarn, and P. Praserthdam, Solvothermal Synthesis of ZnO with Various Aspect Ratios Using Organic Solvents, *Crysal Growth & Design.*, VOL.6, NO.11, 2446-2450, (2006).
 - (11) K. J. Hartlieb, C. L. Raston, and M. Saunders. Controlled Scalable Synthesis of ZnO Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, (129), 4470-4475, (2007).
 - (12) J. Lu and K. M. Ng, Efficient, One-Step Mechanochemical Process for the Synthesis of ZnO Nanoparticles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (47), 1095-1101, (2008).
 - (13) R. Redón, F. Mendoza-Martínez, S. K. Rendón-Lara, A. L. Fernández-Orsorio, Nanosistemas Dendrimer-Nanopartícula Metálica, Potenciales Catalizadores Para Reacciones de Acoplamiento C-C, *Congreso SOM XXI*, (2006).

- (1) A. Vázquez-Dimas, I. A. López-Hernández, I. Gómez, J. A. Aguilar-Garib. Síntesis de nanopartículas de ZnS via microondas, *Ingenierías*, Vol. XI, No. 38, (2008).
- (2) M. Chu, X. Shen, G. Liu. Microwave Irradiation Methodo for the Synthesis of Water-Soluble CdSe Nanoparticles with Narrow Photoluminescent Emission in Aqueous Solution. *Nanotechnology*, (17), 444-449, (2006).
- (3) J. Wang, S. Zhang, J. You, Huijun Yan, Zhanshuang Li, Xiaoyan Jing and Milin Zhang. ZnO nanostructured microspheres and grown structures by thermal treatment. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 31, No. 4, pp. 597-60, (2008).
- (4) J. Y. Lao; J. Y. Huang; D. Z. Wang; Z. F. Ren. ZnO Nanobridges and Nanonails, *Nano Lett.* (3), 235, (2003).
- (5) R. A. McBride; J. M. Kelly; D. E. J. McCormack.. Self-assembled arrays of ZnO nanoparticles and their application as varistor materials. *Mater. Chem.*, (13), 1196, (2003).
- (6) S. Y. Carranza. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de ZrO₂ Tetragonal Procesadas por vía microondas. *Tesis de Licenciatura en Química Industrial, UANL-FCQ* (2005).
- (7) M. Chu, X. Shen, G. Liu. Microwave Irridiation method for the Synthesis of Water-Soluble CdSe Nanoparticles with Narrow Photoluminescent Emission in Aqueous Solution. *Natotechnology* (17), 444-449, (2006).
- (8) Q. Wu, X. Chen, P. Zhang, Y. Han, X. Chen, Y. Yan, and S. Li. Amino Acid-Assisted Synthesis of ZnO Hierarchical Architectures and Their Novel Photocatalytic Activities. *Crysital Growth & Design.*, VOL.8, NO.8, 3010-3018, (2008).
- (9) P. Zhu, J. Zhang, Z. Wu, and Z. Zhang. Microwave-Assisted Synthesis of Various ZnO Hierarchical Nanostructures: Effects of Heating Parameters of Microwave Oven. *Crysital Growth & Design.*, VOL.8, NO.9, 3148-3153, (2009).
- (10) D. Wang and C. Song. Controllable Synthesis of ZnO Nanorod and Prism Arrays in a Large Area. *J. Phys. Chem. B.*, (109), 12697-12700, (2005).
- (11) B. Liu and H. C. Zeng. Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm, *J. AM. CHEM. SOC.*, (125), 4430-4431, (2003).
- (12) J. Liang, S. Bai, Y. Zhang, M. Li, W. Yu, and Y. Qian. Malate-Assisted Synthesis of ZnO Hexagonal Architectures with Porous Characteristics and Photoluminescence Properties Investigation, *J. Phys. Chem. C.*, (111), 1113-1118, (2007).