

Efecto de la temperatura en la síntesis por spray pyrolysis de polvo nanoparticulado de plata

Carlos Bravo ^{a,b} brataica@gmail.com, Justo Rojas ^{a,c} jrojas@ipen.gob.pe, Alcides López ^{a,b}

^a Departamento de Física, Instituto Peruano de Energía Nuclear. Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

^b Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. Av. Tupac Amaru 210, Lima 25, Perú

^c Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Av. Venezuela s/n, Lima 14, Perú

Resumen

Se reporta los resultados de la síntesis y caracterización de polvo nanoparticulado de Ag, AgO, AgNO₃ o mezclas de ellas, obtenidas por la técnica de spray pyrolysis. Una solución acuosa de AgNO₃ con una concentración de 0.2 mol/L se pulveriza y se hace fluir a través de un horno tubular horizontal donde se produce la evaporación del solvente y la pyrolysis, produciéndose partículas de AgNO₃, AgO y Ag. La síntesis se realizó a 500, 600 y 700 °C. El material obtenido fue analizado por Microscopía Electrónica de Transmisión, encontrándose que la temperatura óptima para obtener partículas alrededor de 10 nm es 600 °C. El análisis por Difracción de Electrones y de Rayos X muestra la coexistencia de las fases de Ag, AgO y AgNO₃, mientras que la medida de fluorescencia de rayos X se detecta la presencia de Ag. Se ha visto que la concentración de la solución y el flujo del portador, la temperatura y de los gradientes de temperatura en el horno influyen en la fase y tamaño de partícula.

Abstract

We report the results of the synthesis and characterization of Ag, AgO, AgNO₃ nanopowders or mixtures of them, obtained by spray pyrolysis technique. An aqueous solution of AgNO₃ with a concentration of 0.2 mol/L was sprayed through a horizontal tubular furnace where the solvent was evaporated and pyrolytic reaction occurs producing AgNO₃, AgO and Ag particles. The synthesis was made at 500, 600 and 700 °C. The obtained material was analyzed by Transmission Electron Microscopy, and the optimal temperature to obtain particles of around 10 nm was 600 °C. The X-rays and Electron Diffraction analysis determined the coexistence of the phases of Ag, AgO and AgNO₃, whereas the measurement of x-rays fluorescence the presence of Ag was detected. The solution concentration and the carrier flow, the temperature and the temperature gradient in the furnace influence in the phase and size of the particle.

1 Introducción

Los materiales nanoestructurados son aquellos cuyos componentes granulares o de partícula tienen algunas o todas sus dimensiones en el rango nanométrico, estos han dado lugar a la aparición de materiales con nuevas e importantes características que se manifiestan en sus propiedades físicas y químicas [1]. La síntesis de partículas nanométricas puede incluir procesos hidrotérmicos, precipitación de emulsiones, procesos por Sol-Gel, métodos en fase gaseosa (Aerosol), Rocío Pirolítico (RP), etc. [2].

Encontramos diversas técnicas desarrolladas para llevar a cabo la síntesis de polvos nanoparticulados en fase gaseosa, pueden variar desde los procesos de nucleación elegidos hasta los mecanismos que

transformación de fases cuando son requeridos [3].

La síntesis de polvos nanoestructurados ya sean metálicos, óxidos metálicos o cerámicos con características físicas y químicas deseadas no siempre son sencillos, pero la técnica de SP es uno de los métodos que permite una síntesis de fácil ejecución [4]. Durante el proceso de obtención de las nanopartículas, el generador de aerosol o rocío juega un papel muy importante ya que la característica de las nanopartículas obtenidas se ve influenciado fuertemente por el tamaño y concentración de las gotas, los tipos más utilizados de estos generadores pueden ser ultrasónicos o nebulizadores accionados con gas entre los más comunes [5].

La síntesis de nanopartículas en polvo y en fase pura, se puede realizar con un gas de

arrastré que actúa como reductor, los que pueden ser N_2 o argón los cuales disminuyen la temperatura de las reacciones pirolíticas [6] otra forma de obtener la fase pura es agregando un co-solvente que actúe como catalizador el cual también hace disminuir la temperatura de reacción pirolítica [7].

El tiempo de recorrido de las gotas o partículas del aerosol dentro del tubo del reactor y la temperatura del mismo son parámetros importantes en la síntesis de fase pura, para ello, la presión en la salida del nebulizador es la que determina el tiempo en el cual la gotas experimentan el proceso completo de la síntesis durante su recorrido, la temperatura actúa cambiando la viscosidad de la mezcla gaseosa y partículas suspendidas y haciendo que el flujo se torne más turbulento. Entre los sistemas de recolección del polvo nanoparticulado usados con frecuencia se tienen: precipitador electrostático, filtros, ciclones y trampas frías. De acuerdo al sistema de recolección que se utiliza, es posible hacer una clasificación de acuerdo al diámetro principalmente, la eficiencia y selectividad de la recolección varía de un tipo a otro. Mediante la técnica del SP se han obtenido polvos nanométricos de Plata y óxido de Plata [5, 8, 9], Cobre y Óxido de Cobre [7, 10], Níquel y Óxido de Níquel [10], Paladio y Óxido de Paladio [11], Óxido de Titanio [12], Óxido de Estaño [13] y mezclas de ZnO/SiO_2 [14] entre otras. En el presente trabajo se han sintetizado nanopartículas de Ag, AgO y $AgNO_3$ por SP y se han analizado los factores, como la temperatura, que influyen en la síntesis y determinan su fase, tamaño y dispersión de las mismas.

2 Experimental

El proceso del SP se inicia sprayando la solución y produciendo una niebla con tamaños de gota uniforme dentro de la zona fría del tubo principal del reactor (Fig. 1), el aire inyectado actúa como gas de arrastre llevando esta niebla a lo largo del tubo. Al entrar a la zona de temperatura media, las gotas del aerosol evaporan el agua (solvente) produciéndose nanopartículas de $AgNO_3$ las cuales al continuar entrando a la zona de alta temperatura experimenta un proceso de termólisis que produce Ag metálica y NO_3 en forma de vapor el cual es eliminado junto con

el agua al final del reactor, en esta etapa los átomos de Ag nuclean y crecen aglomerándose, la forma de las partículas dependerán del flujo del gas de arrastre y de la temperatura del reactor (Fig.2). Finalmente las partículas son recolectadas en un depósito frío conteniendo agua destilada.

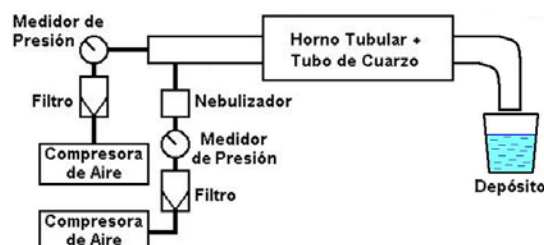


Figura 1. Diagrama de bloques del equipo.

Preparación de la Solución

Se preparó una solución consistente en nitrato de plata (usado como precursor) diluido en agua destilada. Para medir las masas se utilizó la balanza Analítica Electrónica (Mettler, Mod. AT261 DeltaRange). También se usó 1.698 g del nitrato de plata ($AgNO_3$ 99.8%, MERCK) disuelto en 50 ml de agua destilada resultando una concentración de 0.2 mol/Litro. La homogenización de la solución se hizo mediante agitación durante 90 min. a 650 RPM con un agitador magnético (VELP Científica, tipo AREX) y filtrado, obteniéndose finalmente una solución más cristalina.

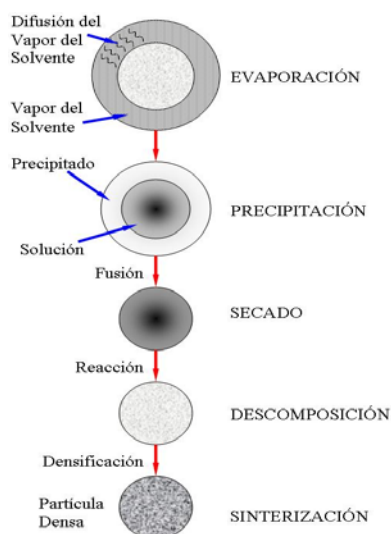


Figura 2. Etapas del proceso de Spray Pyrolysis.

Atomizado de la solución

Esta solución fue atomizada por medio de un generador de niebla (Nebulizador - Micro Mist Nebulizer, N° 1885, HUDSON RCI) cuyas gotas tenían un diámetro promedio de 2.1 μm . La presión del nebulizador fue de 2 kg-fuerza/cm² y del gas de arrastre, al inicio del tubo del reactor fue de 3 kg-fuerza/cm² (en ambas salidas se usó aire comprimido previamente filtrado y secado). La niebla producida fue conducida a través del tubo de cuarzo, de 100 cm de largo, 2.9 cm de diámetro, el cual fue calentado por un horno tubular tipo F21130, Barnstead International. La zona de alta temperatura del horno fue de 35 cm, el caudal de la solución fue de 0.5 ml/min y el tiempo de viaje de las gotas dentro del horno fue de 3.4 segundos.

Caracterización Morfológica, elemental y microestructural de las Nanopartículas

La caracterización morfológica y microestructural se realizó con un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) Philips EM-400. La caracterización elemental se realizó con un equipo de

Fluorescencia de Rayos X (FRX) con Fuente Radiactiva de Cd-109, tarjeta de Adquisición PCA-II marca The Nucleus, detector de SiLi Marca ORTEC Modelo SLP 10190. El estudio microestructural se completó mediante Difracción de Rayos X (DRX) con un difractómetro marca RIGAKU modelo Miniflex con fuente de Cu, $K\alpha = 1.540 \text{ \AA}$ en la UNMSM.

3 Resultados y Discusiones

La síntesis de nanopartículas de Ag se realizó a temperaturas de 500, 600 y 700 °C, el producto se recolectó al final del tubo colocándose un recipiente frío conteniendo 50 ml de agua destilada. Para la caracterización de este producto mediante la Microscopía Electrónica de Transmisión se usó la suspensión diluida y para la caracterización por Fluorescencia de rayos X y Difracción de Rayos X se utilizó la suspensión recolectada completamente seca.

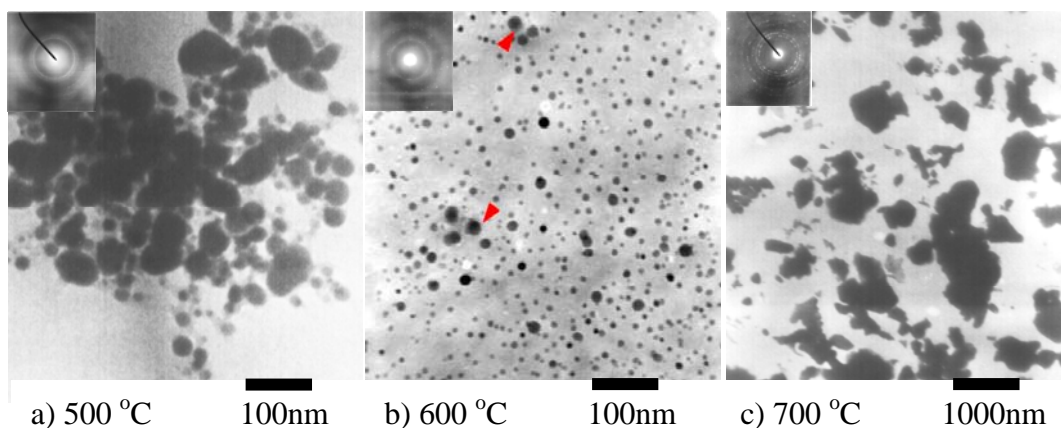


Figura 3. Micrografías MET de nanopartículas basados en Ag con sus respectivos patrones de difracción de electrones (esquina superior izquierda) obtenidos a las temperaturas indicadas.

Análisis morfológico de las Nanopartículas

Al estudiar las micrografías obtenidas por MET notamos diferencias notables con respecto a las formas y tamaños de las partículas, cuando son sintetizados a 500 °C, las partículas tienen diámetros que varían de 10 a 80 nm, a 600 °C los diámetros están entre 5 y 20 nm (ver figura 3 b) un estudio

detallado del conteo estadístico de estas partículas a esta temperatura se puede apreciar en la figura 4, donde se obtiene que las partículas más abundantes tienen diámetros $D1 = 8.34 \pm 0.08 \text{ nm}$ y otro grupo pequeño con $D2 = 14.9 \pm 9.1 \text{ nm}$ conformando el 16% del total; cuando son sintetizados a 700 °C los tamaños varían entre 50 y 1000 nm, los mismos que pueden

apreciarse en la figura 3 c (nótese que la magnificación de la imagen es 10 veces menor que las otras), la forma predominante de las partículas a 500 y 600 °C tienen aspecto esférico, mientras que cuando son sintetizados a 700 °C el crecimiento es irregular predominando un ligero alargamiento de las mismas.

Análisis microestructural y elemental de las Nanopartículas

El análisis cristalográfico por difracción de electrones nos reporta la presencia de AgO, AgNO₃ a 500°C, Ag, AgO, AgNO₃ a 600°C y Ag, AgNO₃ a 700 °C, los patrones de difracción de electrones se pueden observar en la parte superior izquierda de las micrografías de la figura 3 respectivamente, mientras que la difracción de rayos X para la muestra preparada a 700 °C nos muestra la presencia de Ag, AgO y AgNO₃, el difractograma correspondiente puede apreciarse en la figura 5. El análisis elemental obtenido por fluorescencia de rayos X a la muestra preparada a 700 °C revela a la

Ag mediante sus transiciones características K α y L α , alrededor de 20.3 keV se aprecia un pico pequeño correspondiente a la retrodispersión originada por la fuente radiactiva, el espectro se puede apreciar en la figura 6.

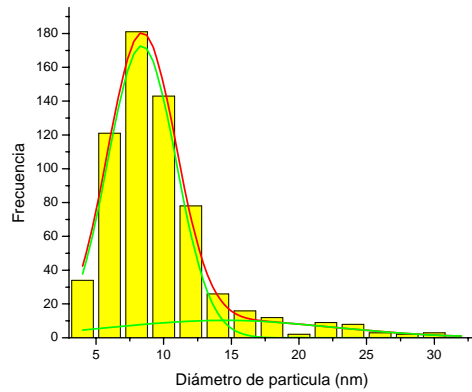


Figura 4. Análisis estadístico del tamaño de partícula de la muestra sintetizada a 600 °C

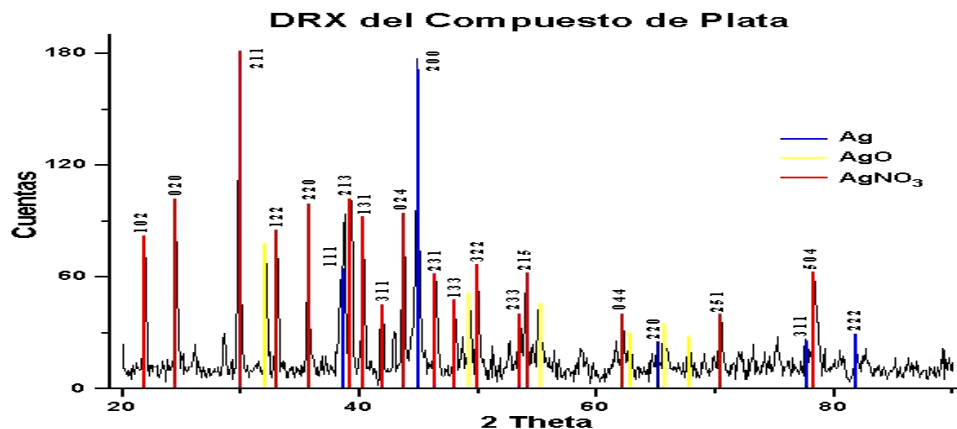


Figura 5. Difractograma policristalino de rayos X correspondiente a la muestra preparada a 700 °C.

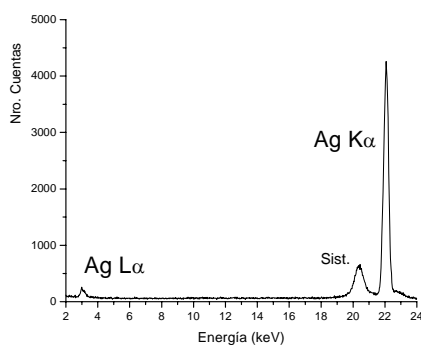


Figura 6. Espectro de fluorescencia de rayos X correspondiente a la muestra preparada a 700 °C.

En los análisis realizados a los productos del proceso de síntesis de polvos por rociado pirolítico de la solución acuosa de AgNO₃ se obtienen como resultado una mezcla de Ag, AgO y AgNO₃, dependiendo especialmente de la temperatura de proceso, por MET se observa que a 500 °C el crecimiento ha sido favorecido por efectos de coalescencia entre las partículas de AgO y AgNO₃, a la temperatura de 600°C se aprecia una distribución muy regular con tamaño medio

de 8.34 nm y forma regular esférica, la rápida evaporación pudo haber retardado el proceso de coalescencia observada a menor temperatura, mientras que a 700 °C el crecimiento se ve favorecido por la coalescencia de los nuevos productos Ag y AgNO₃, produciéndose partículas con tamaños y dispersión bastante considerables. Los análisis cristalográficos obtenidos por difracción de electrones y difracción de rayos X nos muestran que las partículas obtenidas son esencialmente AgO y AgNO₃ a 500 °C, luego aparece Ag metálica, AgO y AgNO₃ a 600 °C y finalmente a 700 °C desaparece el AgO aumentando Ag metálica y disminuyendo AgNO₃, estos resultados muestran que la aparición de Ag metálica se produce a temperaturas mayores de 500 °C pero que coexisten con el AgO y el AgNO₃.

4 Conclusiones

En el proceso experimentado se observa que el incremento de la temperatura produce la pyrolysis de las moléculas de AgNO₃ produciéndose AgO + NO₂ y mediante una nueva pyrolysis se produce Ag metálica + O, lo que permite que ocurran al menos dos tipos de coalescencias discutidos en la sección anterior. El tamaño de partícula no solo depende de la concentración de la solución, del tamaño de gota de rocío, de la velocidad de las partículas y gradientes de temperatura en el reactor sino también y fundamentalmente de la temperatura de reacción, se ha observado que la temperatura mas adecuada par obtener partículas menores a 10 nm es la de 600 °C.

5 Agradecimientos

A la Ing. Paula Olivera de Lescano, a los Ing. Javier Gago y Mario Mendoza y al técnico Yuri Hernández del IPEN y al Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM .

6 Referencias

[1] Ying JY. Editors. Nanostructured Materials. Academic Press ; 2001.
 [2] Zhang L. Preparation of Multicomponent Ceramic Nanoparticles. Report of Center for Industrial Sensors and Measurements, 23 March 2004. The Ohio State University. [Serie en Internet]. www.mse.eng.ohio-state.edu/fac_staff/faculty/verweoj/

[3] Gutsch A, Krämer M, Michael G, et.al. Gas phase production of nanoparticles. Kona [serie en Internet]. 2002; 20: p. 24-37. Disponible en: www.kona.or.jp/search/
 [4] Messing GL, Shi-Chang Zhang, Jayanthi GV. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis. Journal of American Ceramics Society. 1993; 76(11): 2707-2726.
 [5] Pluym TC, Powell QH, et al. Solid Silver Particle Production by Spray Pyrolysis. J. of Aerosol Science. 1993; 24(3): 383-392.
 [6] Backman U, Tapper U. An aerosol to synthesize supported metal catalyst nanoparticles. Synthetic Metals. 2004; 142: 169-176.
 [7] Kim JH, Babushok VI, Germer TA, Mulholland GW, Ehrman SH. Cosolvent-assisted spray pyrolysis for the generation of metal particles. Journal of Materials Research. 1993; 18(7): 1614-1622.
 [8] Zhang L, Ranade MB, Gentry JW. Synthesis of nanophase silver particles using an aerosol reactor. Journal of Aerosol Sciences. 2002; 33(11): 1559-1575.
 [9] Tohno S, Itoh M. Production of highly concentrated nanophase Ag dispersoids without aggregation. Journal of Aerosol Science. 1993; 24(3): 339-347.
 [10] Majumdar D, Shefelbine TA, Kostas TT. Copper (I) oxide powder generation by spray pyrolysis. Journal of Materials Research. 1996; 11(11): 2861-2868.
 [11] Pluym TC, Lyons SW, Powell QH, Gurav AS, Kostas TT. Palladium Metal and Palladium Oxide Particle Production by Spray Pyrolysis. Materials Research Bulletin. 1993; 28: 369-376.
 [12] Lee JH, Hyoun-Jin Cho, Soon-Ja Park. Preparation of Spherical TiO₂ Particles by Ultrasonic Spray Pyrolysis. Ceramic Powder Sciences. 1991; IV: 39-44.
 [13] Lee JH, Soon-Ja Park. Preparation of Spherical SnO₂ Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis. Journal of American Ceramics Society. 1993; 76(3): 777-780.
 [14] Abdullah M, Shinji Shibamoto, Kikuo Okuyama. Synthesis of ZnO/SiO₂ nanocomposites emitting specific luminescence colors. Optical Materials. 2004; 26(1): 95-100.