

Síntesis Sonoquímica de nanocristales de SnO₂

Paul Alvarado¹, José Solís^{1,2,*}

¹ Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

² Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Tupac Amaru 210, Rimac, Perú

Resumen

En este trabajo se presenta los resultados preliminares en la obtención de nanocristales de SnO₂. Irradiando una solución acuosa 0.13 M de SnCl₄.5(H₂O) con ultrasonido durante 150 min a una temperatura de 65 °C y utilizando como vía de precipitación amoniaco al 25 % se obtuvo nanocristales de SnO₂ con un tamaño promedio de 2 nm. La eficiencia para la obtención de nanocristales de SnO₂ es 92 %, estos nanocristales fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y barrido. El tamaño promedio de los nanocristales del SnO₂ se determinó utilizando el software TOPAS ACADEMIC.

Abstract

This paper presents the preliminary results of obtaining of SnO₂ nanocrystals. Irradiating an aqueous solution of 0.13M SnCl₄.5(H₂O) with ultrasounds during 150 min at a temperature of 65 °C, and using as a precipitant ammonia 25 % was obtained SnO₂ nanocrystals with a crystallite size of 2 nm. The SnO₂ nanocrystals efficiency is 92 %, these nanocrystals were characterized by X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy. The crystallite size of SnO₂ nanocrystals was determined using the TOPAS ACADEMIC software.

1. Introducción

Últimamente existe un gran interés en el estudio de materiales nanocristalinos debido a que su propiedad eléctrica, óptica, mecánica y magnética difiere de los materiales convencionales [1,2]. Una propiedad muy relevante que debe tener un material para aplicaciones como sensor de gas es su razón superficie/volumen, propiedad que aumenta a medida que el tamaño promedio de los cristales se reduce, dado que la concentración de átomos es más densa en la superficie que en el interior [3]. Se han logrado obtener sensores que son sensibles incluso a temperatura ambiente basados en materiales nanocristalinos [4-6]. Esto permite que el dispositivo sea más reactivo, debido a que tiene mayor contacto con el medio que lo rodea.

El dióxido de estaño es un material ampliamente utilizado en aplicaciones tecnológicas, destacándose como sensor de gas [3], catalizador, conductor transparente, en electrodos electrocatalíticos y celdas fotovoltaicas, entre otras aplicaciones. Los mecanismos de operación de estos dispositivos están relacionados con la estructura electrónica superficial del material y su

conocimiento permite desarrollar y ampliar el campo de aplicación.

Existen diversos métodos de síntesis para obtener materiales nanométricos para utilizarlos en dispositivos de sensores de gas, como el sol-gel, hidrotérmico, alto vacío, combinaciones de éstos, entre otros. Algunos de estos métodos son tediosos y además requieren condiciones que demandan tiempo y energía.

Un método eficaz, versátil y de bajo costo para obtener el SnO₂ con propiedades y características idóneas y potenciales para ser utilizado en dispositivos sensores de gas es la síntesis sonoquímica [7-9].

El principio de la sonoquímica es el rompimiento de los enlaces químicos con la aplicación de ultrasonidos de alta energía usualmente entre 20 KHz y 1 MHz. El fenómeno físico responsable de los procesos químicos es la cavitación acústica, este fenómeno consiste en la formación de burbujas (de vapor y/o gas) en un medio líquido perturbado por ondas de ultrasonido, es una vaporización local del líquido, inducido por una reducción hidrostática de la

*Correspondencia autor: jsolis@ipen.gov.pe

presión [7,8]. La condición física fundamental para la aparición de la cavitación es que la presión en el punto de formación de estas burbujas caiga hasta la tensión de vapor del fluido en cuestión.

Para la formación de nanopartículas por sonoquímica, el evento fundamental que ocurre durante la síntesis, es la creación, crecimiento y colapso (implosión) de las burbujas en la solución.

El colapso cavitacional crea condiciones drásticas dentro del medio para un tiempo extremadamente corto: temperaturas y presiones alrededor de 5000 °C y 2000 atm dentro de la cavidad instantes antes de la implosión [7].

Los principales efectos sonoquímicos beneficiosos en comparación a otros métodos de síntesis son:

1. Disminución del tiempo de reacción y/o aumento del rendimiento.
2. Uso de condiciones menos forzosas, por ejemplo: reacciones a temperaturas relativamente bajas.
3. Disminución en el uso o evasión de catalizadores.
4. Mejora de la reactividad de los reactivos o catalizadores.
5. Generación de especies reactivas útiles, por ejemplo la producción de radicales OH^{\cdot} que son muy reactivos.

A continuación se describe la obtención de nanocristales de SnO_2 mediante síntesis sonoquímica.

2. Experimental

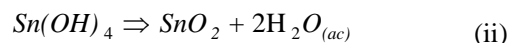
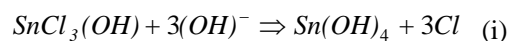
Los nanocristales de SnO_2 se obtuvieron mediante el siguiente mecanismo [10]:

Se preparó una solución acuosa 0.13M de $SnCl_4 \cdot 5(H_2O)$ (Aldrich Chemical Company, 98%); posteriormente, la solución fue irradiada a una temperatura constante de 65°C y un tiempo de 150 min (Cubeta Ultrasónica Branson 1510, 80W, frecuencia 40Khz).

La solución precursora se sonicó inicialmente durante 20 min para generar radicales OH^{\cdot} [2,4] que puede favorecer la formación de especies del tipo $SnCl_3(OH)$, el pH de la solución antes de iniciar el proceso de sonicación se midió y fue de 0,89, este medio ácido se debe a los iones H^+ generados en la

solución. Posteriormente, se agregó lentamente NH_4OH (MERK, 25%) hasta obtener una solución lechosa, homogénea. El pH de la solución después del proceso de sonicación fue de 9,5. La cantidad de NH_4OH añadida fue de 4,5 ml.

El efecto sonoquímico y la adición de NH_4OH potenció la formación de radicales OH^{\cdot} , generando mayor concentración de especies $SnCl_3(OH)$, neutralizando los iones H^+ y posteriormente induciendo a la formación de SnO_2 , posiblemente mediante el siguiente mecanismo de reacción descrito por las ecuaciones (i) y (ii):



Después del proceso de sonicación la solución obtenida se centrifugó durante 30 min a una rapidez de 8500 rpm (Centrifugador Fisher Scientific - accuSpin™ 400). Posteriormente, el precipitado obtenido (SnO_2) se lavó varias veces con agua desionizada y finalmente se secó a una temperatura constante de 70 °C durante 24 h.

También se realizaron ensayos para períodos de tiempo de 80, 120 y 150 min bajo las mismas condiciones para evaluar la eficiencia del proceso en función del tiempo y la masa de Sn; es decir, la razón de la cantidad de Sn obtenida del producto SnO_2 entre la cantidad de Sn contenida en el precursor $SnCl_4 \cdot 5(H_2O)$.

Las nanopartículas de SnO_2 fueron caracterizadas utilizando un microscopio Electrónico de Transmisión (MET) Phillips EM 400 operando a 80 kV, un microscopio Electrónico de Barrido (MEB) Philips 505 y un difractor de rayos X marca Rigaku, modelo Miniflex equipado con cátodo de Cu.

3. Resultados y Discusión

3.1 Difracción de rayos X

En la Figura 1 se observa el difractograma obtenido para los nanocristales de SnO_2 .

El tamaño promedio de los nanocristales del SnO_2 se calculó mediante el software TOPAS ACADEMIC, obteniéndose nanocristales del

orden de 2 nm.

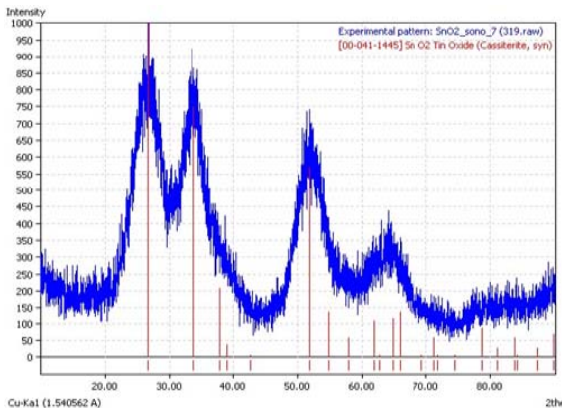


Figura 1. Patrón de difracción para los nanocristales de SnO₂.

3.2 Microscopía electrónica de transmisión y barrido

Las imágenes de las Figuras 2.a y b muestran los aglomeramientos y morfología de los nanocristales de SnO₂ obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión y barrido.

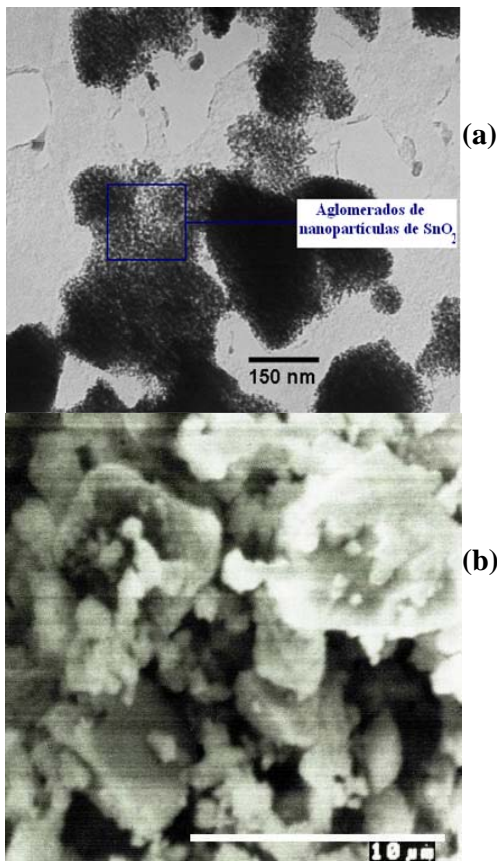


Figura 2. a) Aglomerados de los nanocristales de SnO₂, b) Morfología de los nanocristales.

3.3 Eficiencia del proceso

En la tabla 1 se muestra las eficiencias obtenidas mediante este método de síntesis para diferentes tiempos de sonicación, realizados bajo las mismas condiciones descritas en la sección 2.

Tabla 1. Eficiencias para el proceso de síntesis.

Muestra	Tiempo de sonicación (min)	Masa de Sn obtenida en el producto SnO ₂ : m ₂ (Sn)±0.0005...(g)	Masa de Sn contenida en el precursor SnCl ₄ ·5(H ₂ O): m ₁ (Sn)±0.0005...(g)	Eficiencia m ₂ (Sn) / m ₁ (Sn)
1	80	0.1932	0.3843	(50.27±0.20)%
2	120	0.2731	0.3845	(71.03±0.22)%
3	150	0.3544	0.3843	(92.22±0.25)%

Los resultados obtenidos muestran que se logró un tamaño promedio de cristal muy pequeño para el SnO₂ mediante un método eficiente, versátil y que no requiere condiciones forzosas (con lo cual se ahorra tiempo y energía), que es la síntesis sonoquímica, en comparación a otros métodos para obtener nanopartículas con cristalitas del orden de 2 nm.

La Tabla 1 muestra que a mayor tiempo de sonicación la eficiencia aumenta, también se obtiene una óptima eficiencia del 92.2% para un tiempo de sonicación de 150 min.

Cabe resaltar que el método de síntesis sonoquímica es escalable industrialmente, dado que es un método eficiente y de bajo costo en comparación a otros métodos como el hidrotérmico, en el cual construir una planta de procesamiento de materiales demandaría altos costos.

4. Conclusiones

Mediante el método de síntesis sonoquímica se obtuvo nanocristales muy pequeños de SnO₂, del orden de 2 nm. La síntesis realizada muestra una eficiencia del 92.22% en la obtención de estos nanocristales.

5. Bibliografía

- [1] Gleiter H. Nanocrystalline materials. Prog. Mater. Sci. 1989; 33:223-315.
- [2] Siegel RW. Cluster-assembled nanophase materials. Ann. Rev. Mater. Sci. 1991; 21: 559-578.

- [3] Xu C, Tamaki J, Zhang Z, Miura N, Yamazoe N. Grain-size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements. *Sens. Actuators B.* 1991; 3:147-155.
- [4] Solis JL, Saukko S, Kish LB, Granqvist CG, Lantto V. Nanocrystalline tungsten oxide thick-films with high sensitivity to H₂S at room temperature. *Sensors and Actuators B.* 2001; 77:316-321.
- [5] Solis JL, Saukko S, Kish L, Granqvist CG, Lantto V. Semiconductor gas sensors based on nanostructured tungsten oxide. *Thin Solid Films.* 2001; 391:255-260.
- [6] Wang HC, Li Y, Yang MJ. Fast response thin film SnO₂ gas sensors operating at room temperature. *Sensors and Actuators B.* 2006; 119:380-383.
- [7] Mason TJ, Lorimer JP. *Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing.* Weinheim: Wiley – VCH; 2002.
- [8] Suslick KS. Sonoluminescence and Sonochemistry. In: Meyers RA, editor. *Encyclopedia of Physical Science and Technology.* 3rd ed. San diego: Academic Press Inc., San Diego; 2001.
- [9] Suslick KS, Choe SB, Cichowlas AA, Grinstaff MW. Sonochemical synthesis of amorphous iron. *Nature.* 1991; 353:414.
- [10] Sedghi SM, Mortazavi Y, Khodadadi A, Sahraei OA, Naseh MV. Sonochemically prepared SnO₂ quantum dots as a selective and low temperature CO sensor. *International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering.* 2009; 2(2):69-63.