

Síntesis y caracterización de nanopartículas de peróxido de cinc (ZnO₂) obtenidas mediante la técnica de sol-gel

Roberto Colonia^{1,*}, Mónica Gómez, Kety León¹, José Solís^{1,2}

¹ Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Perú

² División de Materiales, Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, San Borja, Perú

Resumen

Nanopartículas de peróxido de zinc (ZnO₂) fueron sintetizadas mediante la técnica de sol-gel, empleando acetato de zinc di-hidratado (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 30 % en un medio acuoso. Durante la síntesis, el sol fue expuesto a una determinada radiación (gamma o ultravioleta). Las nanopartículas de ZnO₂ obtenidas fueron caracterizadas estructuralmente mediante la técnica de difracción de rayos-X. Se estudió la dependencia de la absorbancia del sol con relación al tiempo de irradiación ultravioleta. Empleando la técnica de rociado pirolítico se depositaron películas delgadas de ZnO₂-ZnO utilizando el sol irradiado. La morfología de las películas fue estudiada mediante microscopía de fuerza atómica.

Abstract

Nanoparticles of zinc peroxide were synthesized by sol-gel technique using as precursors aqueous solutions of zinc acetate di-hydrate (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) and hydrogen peroxide (H₂O₂) at 30 %. During the synthesis the sol was exposed to a specific radiation (gamma or ultraviolet). The structure of the ZnO₂ nanoparticles was characterized by X-ray diffraction. The sol absorbance vs. the time of irradiation was studied for UV irradiated sols. Thin films of ZnO₂-ZnO were made using spray pyrolysis of the irradiated sols. The morphology of these films was studied by atomic force microscopy.

1. Introducción

El ZnO₂ es un polvo sin olor, de color blanco o amarillo claro, casi insoluble en agua y soluble en ácido. El ZnO₂ es un tipo de peróxido muy estable a temperatura ambiente y presión atmosférica, pero cuando llega a 150 °C empieza a descomponerse y generar oxígeno. Además el ZnO₂ es un material semiconductor con una energía de ancho de banda prohibida de 4.20 eV [1,2] y es ampliamente utilizado en la industria del caucho [3], procesamiento plástico [4], como oxidante para explosivos y mezclas pirotécnicas [5], en la industria cosmética y farmacéutica como un aditivo antiséptico en el tratamiento de las enfermedades de la piel [6]. También el ZnO₂ puede usarse en procesos de fotocatalisis [7,8] y como precursor para la preparación de ZnO [2,9,10]. También se han empleado radiación gamma [11] y ultravioleta [12] para la síntesis del ZnO₂.

La preparación de ZnO₂ es producida principalmente a partir de los siguientes reactivos: ZnO [13,14], Zn(OH)₂ [15], ZnEt₂

[16], Zn(NO₃)₂ [17], ZnCl₂ [18] o ZnCO₃ [15].

En el presente artículo reportamos la síntesis del nanopartículas de ZnO₂ mediante la técnica de sol-gel, empleando acetato de zinc di-hidratado (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 30% en un medio acuoso. Durante la síntesis, el sol fue expuesto a una determinada radiación gamma o ultravioleta.

2. Experimental

Para la síntesis de ZnO₂ por la técnica de sol-gel se emplearon 5 ml de H₂O₂ al 30 % en 50 ml de H₂O destilada, luego en agitación, se agregó g de Zn(CH₃COO)₂·2H₂O. Se obtuvo un sol homogéneo y transparente que luego fue irradiado con radiación gamma o radiación ultravioleta.

Para someter el sol a irradiación gamma se empleó un irradiador Gammacell 220 Excel que emplea el radioisótopo ⁶⁰Co, utilizando una dosis de 25 kGy. Mientras que para

* Correspondencia autor: cosuroca@gmail.com

someter el sol a irradiación UV se empleó una lámpara Osram Ultra Vitalux de 300 W, mientras se mantenía el sol en agitación.

Las muestras luego de ser irradiadas fueron centrifugadas y el líquido sobrenadante fue descartado. De esta manera se realizaron varios lavados del material obtenido. Luego del último lavado el material fue secado a 70 °C durante 12 h.

3. Resultados y Discusión

El proceso de gelación durante la irradiación UV fue estudiado espectroscópicamente midiendo la absorbancia del sol versus el tiempo de iluminación. Para las medidas espectrofotométricas del gel UV-irradiado se empleó el espectrómetro UV-Vis Biochrom Libra S22.

La estructura cristalina del material sólido obtenido fue caracterizada por difracción de rayos-X, utilizando un difractómetro Rigaku Miniflex II Desktop operado con una fuente de radiación de CuK_α ($\lambda=0.15045$ nm) a 30 kV, 20 mA y con un paso de 3°/min.

3.1 Medidas espectrofotométricas del gel UV-irradiado

El sol en proceso de gelificación fue iluminado durante diferentes tiempos. La Figura 1 muestra las curvas de absorbancia para períodos de irradiación UV entre 0 y 2 h.

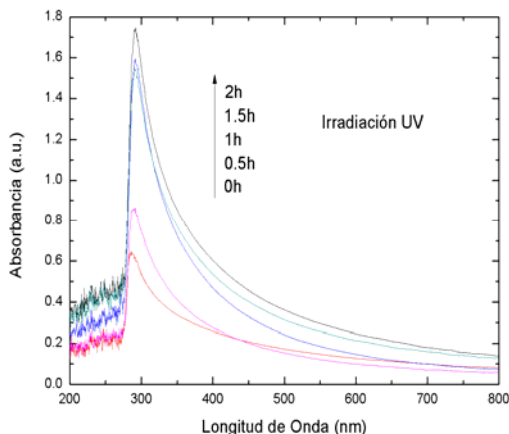


Figura 1. Espectro de absorbancia vs. tiempo de irradiación UV del gel.

Se puede observar un pico prominente a 300 nm. Es notorio cómo a medida que aumenta el tiempo de irradiación UV aumenta la absorbancia del gel, probablemente este efecto se encuentra relacionado con un

incremento en el proceso de gelación con la radiación UV.

3.2 Caracterización estructural del ZnO_2

La Figura 2 muestra el difractograma de las nanopartículas de ZnO_2 obtenidas luego de la irradiación gamma del sol. Como se puede observar todo el material corresponde al peróxido de zinc en fase cubica, el tamaño de grano medio calculado empleando la formula de Scherrer fue de 20 nm.

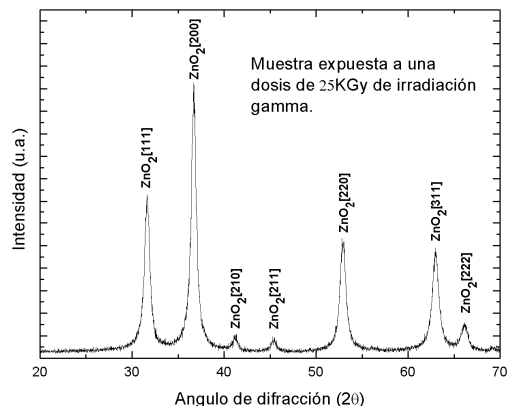


Figura 2. Difractograma de rayos X de nanopartículas de ZnO_2 obtenidas del sol irradiado a una dosis 25 KGy de irradiación gamma.

La Figura 3 muestra los difractogramas de las nanopartículas de ZnO_2 obtenidos para diferentes tiempos de irradiación UV del sol. Se puede observar que a mayor tiempo de irradiación se muestra un crecimiento en el tamaño de grano.

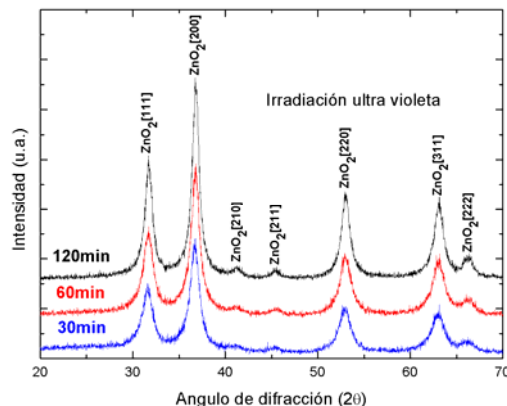


Figura 3. Difractogramas de rayos X de nanopartículas de ZnO_2 obtenidas para diferentes tiempos de irradiación UV del sol.

3.3 Películas Delgadas de ZnO-ZnO_2

El gel luego de la irradiación se empleó para la fabricación de películas delgadas. Los

recubrimientos delgados de $\text{ZnO}_2\text{-ZnO}$ fueron depositados empleando el método del rociado pirolítico utilizando un equipo descrito anteriormente [19]. Para la pulverización se usó como solución precursora el gel irradiado con una presión de aire de 20 kPa obteniendo películas delgadas sobre sustratos de vidrio.

Las películas de ZnO_2 obtenidas a partir del gel irradiado con gamma se pulverizaron durante 30 min manteniendo la temperatura del sustrato a 160 °C. Mientras que las películas de ZnO_2 a partir del gel irradiado con UV se pulverizaron por 1 h a 100 °C. Luego del depósito las películas fueron sometidas a un tratamiento térmico a 300 °C por 1 h. La Figura 4 muestra el difractograma de una película de ZnO obtenida de un gel gamma-irradiado a la que se le dio un tratamiento térmico a 300 °C. Se puede observar que solo está presente el ZnO en la fase hexagonal.

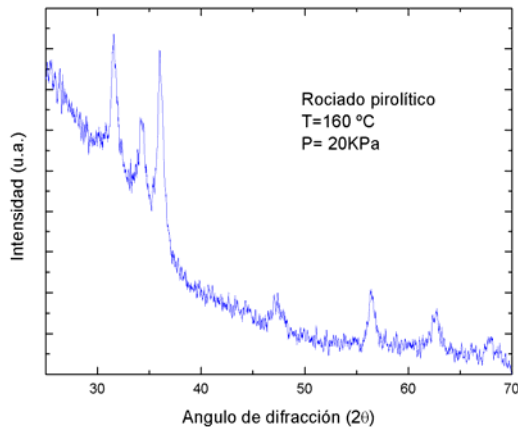


Figura 4. Espectro de difracción de rayos X, de la película de ZnO obtenida del un gel-gamma irradiado después de un tratamiento térmico a 300°C.

La Figura 5 muestra los difractogramas de las películas delgadas obtenidas a partir de un gel UV-irradiado. Luego del depósito se realizó un tratamiento térmico a 300 °C. Se puede observar cómo la película obtenida a 100 °C muestra la estructura cristalina del ZnO_2 , mientras que la tratada a 300 °C posee la estructura cristalina del ZnO. Este hecho concuerda con la descomposición térmica del ZnO_2 a temperaturas mayores a los 150 °C.

La morfología de las películas delgadas fue estudiada mediante microscopia de fuerza atómica (MFA). Las medidas fueron

realizadas empleando el instrumento Nanosurf EASY SCAN 2 AFM System con una punta de silicio. La Figura 6 muestra la imagen de MFA de una película delgada obtenida del gel gamma-irradiado, a la que se le sometió a un tratamiento térmico de 300 °C. La estructura superficial está conformada por canales protuberante que presentan un tamaño medio de 5 μm .

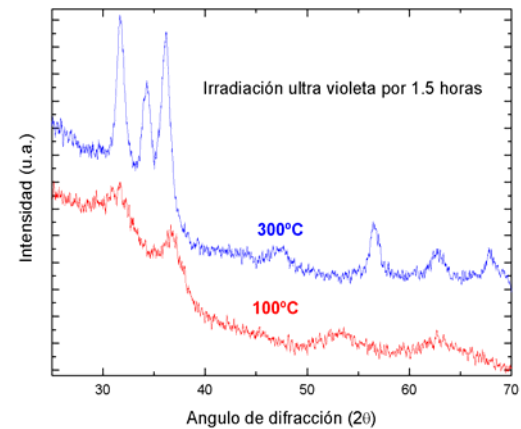


Figura 5. Películas de ZnO_2 y ZnO obtenidas de un gel UV-irradiado mediante la técnica de rociado pirolítico. Los tratamientos térmicos para cada película están indicados.

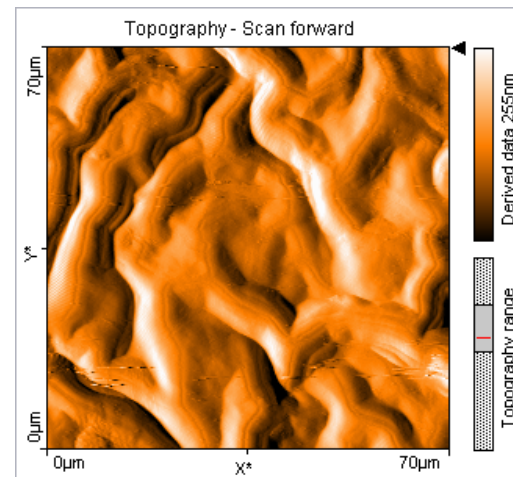


Figura 6. Microfotografía de fuerza atómica de la superficie de una película de ZnO obtenida del gel gamma-irradiado.

La Figura 7 muestra la imagen de MFA para una película delgada de ZnO_2 obtenida del gel UV-irradiado.

La micrografía muestra dominios circulares con diámetros de $\sim 5 \mu\text{m}$ que presentan aglomerados.

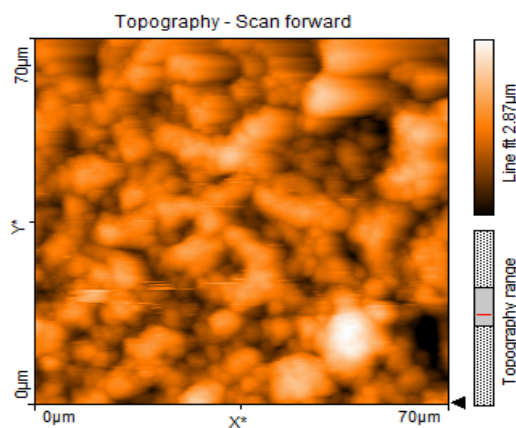


Figura 7. Microfotografía de fuerza atómica de la superficie de una película de ZnO₂ obtenida del gel UV-irradiado.

4. Conclusiones

Se sintetizó el ZnO₂ mediante la técnica de sol-gel y se irradió durante el proceso de gelación, con radiación gamma o radiación ultravioleta. Las nanopartículas de ZnO₂ obtenidas presentan tamaños de cristalito promedio de 20 nm. También se depositaron películas delgadas usando la técnica de rociado pirolítico empleando como solución fuente el gel irradiado. Se comprobó el proceso de descomposición del ZnO₂ a ZnO para temperaturas superiores a los 150 °C.

5. Agradecimiento

Deseamos agradecer al Ing. Javier Gago por las medidas de MFA realizadas.

6. Bibliografía

- [1] Chen W, Lu YH, Wang M, *et al.* Synthesis, thermal stability and properties of ZnO₂ nanoparticles. *J. Phys. Chem. C.* 2009; 113:1320–24.
- [2] Ortega-López M, Avila-García A, Albor-Aguilera ML. Improved efficiency of the chemical bath deposition method during growth of ZnO thin films. *Mater Res Bull.* 2003; 38:1241–8.
- [3] Ibarra L, Alzorri M. Vulcanization of carboxylated nitrile rubber(XNBR) by zinc peroxide. *Polym. Int.* 1999; 48:580–86.
- [4] Ohno S, Aburatani N, Ueda N. Foam products from a high-melting synthetic resin. DE Patent 2,914,058 (1980).
- [5] Hagel R, Redecker K, inventors. Use of zinc peroxide as an oxidizing agent for explosives and pyrotechnical mixtures. DE

Patent 2952069. 1981.

- [6] Meleney FL. Zinc peroxide in the treatment of microaerophilic and anaerobic infections. *Annals of Surg.* 1935; 101:997-1011.
- [7] Hsu C.C, Wu N.L. Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/ZnO₂ composite. *J. Photochem. Photobio. A.* 2005; 172(3):269-74.
- [8] Wang PY, Gao QH, Xu JQ. Study of photocatalytic activity of nanosized zinc peroxide. *Fine Chemicals.* 2007; 24:436–9.
- [9] Uekawa N, Kajiwara J, Mochizuki N, *et al.* Synthesis of ZnO nanoparticles by decomposition of zinc peroxide. *Chem. Lett.* 2001; 7:606–07.
- [10] Uekawa N, Mochizuki N, Kajiwara J, *et al.* Nonstoichiometric properties of zinc oxide nanoparticles prepared by decomposition of zinc peroxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003; 5:929–934.
- [11] Čuba V, Gbur T, Múčka V, *et al.* Properties of ZnO nanocrystals prepared by radiation method. *Radiation Physics and Chemistry.* 2010; 79(1):27-32.
- [12] Sun M, Hao W, Wang C, Wang T. A simple and green approach for preparation of ZnO₂ and ZnO under sunlight irradiation. *Chem. Phys. Lett.* 2007; 443:342-6.
- [13] Volova ED, Bychatina T. Preparation of zinc peroxide. *Zhurnal Prikladnoi Khimii (Sankt-Peterburg. Russian Federation).* 1945; 18:172–174.
- [14] Uchida F, Umemoto Y, Yazaki T, inventors. Preparation of zinc peroxide. JP Patent # 01290509. 1989.
- [15] Cogne G. Zinc peroxide. *Compt. Rend.* 1938; 206:1119–20.
- [16] Ebler E, Krause RL. Zinc peroxide (zinc meroxide, zinc peroxydate), and a general method for the preparation of peroxides. *Z. Anorg. Chem.* 1911; 71:150.
- [17] Vannerberg NG. Formation and structure of zinc peroxide. *Arkiv foer Kemi.* 1959; 14:119–24.
- [18] Boiko VF. Synthesis of zinc peroxide and the determination of its composition by the method of indifferent component. *Nauchnye Doklady Vysshei Shkoly Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya.* 1959; 1:57-61.
- [19] Comina G, Rodriguez J, Solis JL, Estrada W. In situ laser reflectometry measurements of pyrolytic ZnO film growth. *Measurement Science and Technology.* 2005; 16(3):685.