

Síntesis Hidrotérmica del Estanato de Cinc (Zn_2SnO_4)

José Solís^{1,2,*}, Alexander Naupa²

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 N° 210, Rimac, Perú

Resumen

Se sintetizó el estanato de cinc, Zn_2SnO_4 (ZTO), por el método hidrotérmico empleando una temperatura de 200 °C durante 16 h. El material obtenido fue caracterizado por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET). El tamaño de grano calculado empleando el software Topas Academic fue de 30 nm. La actividad fotocatalítica del ZTO fue evaluada estudiando la degradación del colorante anaranjado de metilo en solución acuosa bajo iluminación de luz ultravioleta. Los resultados muestran una degradación de aproximadamente 30 % luego de 60 min de tratamiento.

Abstract

Zinc stannate (ZTO) was synthesised hydrothermally at 200 °C for 16 h. The obtained material was characterized using X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). The main size of the crystallite size was 30 nm calculated using the software Topas Academic. The photocatalytic activity of this material was tested by measuring the decomposition of an aqueous solution of methyl orange under UV light illumination. The result shows a degradation of 30 % of the dye after 60 min of treatment.

1. Introducción

Recientemente el estanato de cinc Zn_2SnO_4 (ZTO) del sistema ZnO-SnO₂ ha atraído la atención de los investigadores debido a sus interesantes aplicaciones, como sensor de gas [1] celda solar [2], baterías [3], en particular tiene una probada actividad fotocatalítica para distintos tipos de contaminantes [4,5]. Los cristales de Zn_2SnO_4 pueden ser preparados por reacciones de estado sólido a temperaturas superiores a 1000 °C; sin embargo, se ha mostrado también que hay ciertas dificultades en su preparación por estos métodos, problemas como la coexistencia de SnO₂ a bajas temperaturas de reacción, las bajas tasas de reacción inclusive a 1000 °C o 1300 °C, la evaporación de parte de ZnO entre otros [6].

La síntesis hidrotérmica en cambio provee un excelente método para preparar óxidos cerámicos a bajas temperaturas en comparación con las convencionales reacciones en estado sólido [7-9] y sin la necesidad de pasos intermedios para su obtención.

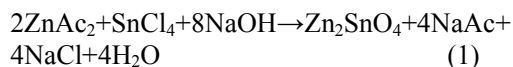
En este trabajo se presenta la síntesis hidrotérmica del ZTO y el estudio de la fotodegradación usando UV de soluciones acuosas de anaranjado de metilo.

2. Experimental

La síntesis del ZTO se realizó por el método hidrotérmico empleando soluciones acuosas de acetato de cinc, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.30M) y tetracloruro de estaño, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (0.15M). Cantidades iguales de ambas soluciones se mezclaron en agitación y se agregó gota a gota una solución acuosa de NaOH de una determinada concentración. La mezcla en la autoclave se llevó a la temperatura de 200 °C durante 16 h. Para el tratamiento térmico se utilizó un horno tubular F21100 Barnstead International.

El polvo obtenido fue lavado, repetidas veces, con agua destilada y secado a 90 °C durante 1 h.

La obtención del ZTO a partir del acetato de cinc y tetracloruro de estaño debe proceder mediante la siguiente reacción:



Donde se observa que la proporción estequiométrica de los reactantes: acetato de cinc, tetracloruro de estaño e hidróxido están en la relación 2:1:8, respectivamente.

* Correspondencia autor: jsolis@ipen.gob.pe

Para estudiar la influencia del NaOH en la reacción química se modificó la relación de los reactivos empleando diferentes concentraciones de NaOH tal como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Proporción de los reactivos $ZnAc_2/SnCl_4/NaOH$ empleados en el proceso hidrotérmico según la concentración del NaOH utilizado.

Muestra	Proporción molar de los reactivos $ZnAc_2/SnCl_4/NaOH$	NaOH (M)
a	2:1:4	0,6
b	2:1:6	0,9
c	2:1:8	1,2
d	2:1:10	1,5
e	2:1:14	2,7

3. Resultados y Discusión

La caracterización estructural de las nanopartículas obtenidas se realizó empleando difracción de rayos X. Además se estudió la dependencia estructural de los nanopulvos de los sistemas $ZnO/ZTO/SnO_2$ con relación a la concentración de NaOH en la solución hidrotérmica.

El ZTO fue estudiado morfológica y estructuralmente mediante microscopía electrónica de transmisión.

La propiedad fotocatalítica del ZTO fue evaluada midiendo la absorbancia del colorante con relación al tiempo de iluminación.

3.1 Influencia del NaOH en la estructura cristalina

El estudio estructural de los polvos de los sistemas $ZnO/ZTO/SnO_2$ fue realizado empleando un difractómetro de rayos X Rigaku Miniflex II operado con radiación ($\lambda=0.15045nm$) a 30kV, 20mA y escaneando a $3^\circ/min$. El tamaño medio de los nanocristales se calculó empleando el método Scherrer.

La Figura 1 muestra los difractogramas de las nanopartículas preparadas con distintas concentraciones de NaOH, como se indica en la Tabla 1.

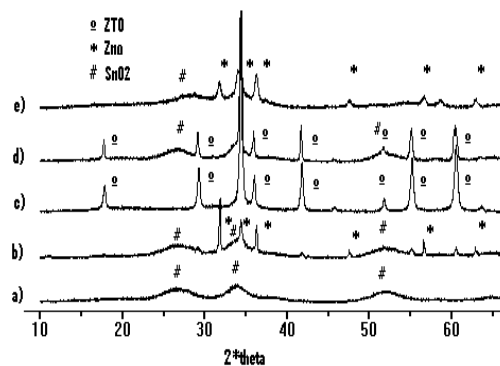


Figura 1. Patrones de difracción de los polvos obtenidos hidrotérmicamente a 200 °C por 16 h a partir de acetato de cinc y tetracloruro de estaño en medios con distintas concentraciones de NaOH. 0,60M (a), 0,9M (b), 1,20M (c), 1,5M (d) y 2,7 M (e).

Picos de difracción pertenecientes a la casiterita SnO_2 (Figura 1a) se observaron para la muestra obtenida para la proporción molar de los reactivos $ZnAc_2/SnCl_4/NaOH$ igual a 2:1:4 que corresponde a la menor cantidad de NaOH empleada. Se puede observar que los picos de difracción de esta fase son muy anchos y se debe a que el tamaño de cristalito del SnO_2 es aproximadamente 3 nm. Modificando la proporción molar de los reactivos a 2:1:6 se observan que además de los picos de SnO_2 aparecen picos pertenecientes al ZnO (Figura 1b). La fase de SnO_2 tiene un tamaño de cristalito de 3 nm mientras que la fase ZnO es 170 nm.

Solo se obtiene una fase pura de Zn_2SnO_4 (Figura 1c) cuando la relación de los reactivos es estequiométricamente correcta (2:1:8) según la Ec. 1 presentada en la sección experimental. El tamaño del cristalito del ZTO es de 30 nm. Al agregar un exceso de NaOH (2:1:10) se presenta una mezcla de SnO_2 (5 nm) y Zn_2SnO_4 (180 nm) (Figura 1d). Empleando un mayor exceso de NaOH (2:1:14) se observa solo picos de difracción correspondientes al ZnO y SnO_2 , tal como se observa en la Figura 1e.

3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

La caracterización estructural y morfológica de las nanopartículas de ZTO fueron estudiadas empleando microscopía electrónica de transmisión para lo cual se utilizó el microscopio de transmisión Phillips EM 400 operando a 80 kV.

La Figura 2 muestra la micrografía de una muestra obtenida para una proporción de reactantes $ZnAc_2/SnCl_4/NaOH$ igual a 2:1:4. Se puede observar conglomerados de partículas con formas esféricas.

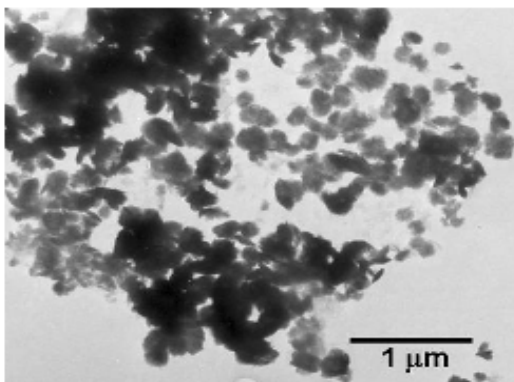


Figura 2. Micrografías del microscopio electrónico de transmisión de nanopartículas de ZTO.

3.3 Caracterización fotocatalítica del ZTO

La actividad fotocatalítica del ZTO fue evaluada midiendo la degradación del colorante anaranjado de metilo en una solución acuosa. Los experimentos se llevaron a cabo en un sistema como el mostrado en la Figura 3, compuesto por una lámpara de mercurio a baja presión que proporciona radiación, la cual se ubica ~50 cm sobre un recipiente de boro silicato donde se encuentra la solución conteniendo 40 ml de una concentración de 10 ppm de colorante anaranjado de metilo al cual se le agrega 40 mg (1g/L) de partículas de ZTO bajo agitación magnética.

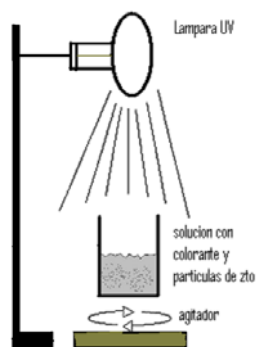


Figura 3. Esquema de sistema experimental utilizado para evaluación de la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de ZTO.

Para evaluar la cantidad de colorante degradado se empleó el método

espectrofotométrico utilizando un espectrofotómetro BioChrom Libra S22. Las medidas se realizaron tomando alícuotas de la solución cada 20 min. Luego la solución fue centrifugada para retirar las nanopartículas de ZTO. Seguidamente se midió la absorbancia de la solución sobrenadante. El porcentaje de colorante degradado se determinó por la relación:

$$\%D = (A_{\text{inicial}} - A) / A_{\text{inicial}} \times 100\%$$

donde A_{inicial} representa la absorbancia inicial y A la absorbancia medida para la muestra en análisis.

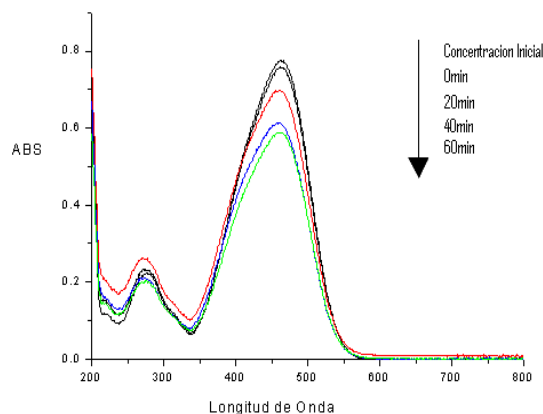


Figura 4. Curvas de absorción espectrofotométrica para soluciones acuosas de anaranjado de metilo sometidas a fotodegradación con nanopartículas de ZTO y radiación UV.

La absorbancia de la solución de anaranjado de metilo disminuye en función del tiempo de irradiación (Figura 4). El ZTO sintetizado posee la propiedad fotocatalítica, logrando degradar cerca del 30 % del colorante anaranjado de metilo en 1 h de irradiación UV.

4. Conclusiones

Nanopartículas de Zn_2SnO_4 fueron sintetizadas hidrotérmicamente empleando una proporción molar de los reactantes $ZnAc_2/SnCl_4/NaOH$ igual a 2:1:8. Su caracterización morfológica y estructural muestran que el tamaño de estas nanopartículas es de ~ 30 nm.

Se estudio la dependencia de la concentración de NaOH durante el proceso hidrotérmico, con relación a la estructura cristalina de las nanopartículas obtenidas. Se observó que concentraciones bajas de NaOH se obtiene solo el sistema SnO_2 , mientras que para un

gran exceso de NaOH se produce solo ZnO, pasando por la mezcla de ambos óxidos.

Durante la aplicación del material ZTO para la fotocatalisis se observó que este material posee propiedad fotocatalítica, logrando degradar cerca del 30% del colorante anaranjado de metilo en 1 h de irradiación UV.

5. Agradecimiento

Deseamos agradecer al Dr. A. López por las imágenes de MET.

6. Bibliografía

- [1] Yamada Y, Seno Y, Masuoka Y, Yamashita K. Nitrogen oxides sensing characteristics of Zn_2SnO_4 thin film. *Sensors and Actuators B*. 1998; 49:248.
- [2] Tan B, Toman E, Li Y, and Wu Y. Zinc Stannate (Zn_2SnO_4) Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2007; 129:4162.
- [3] Zhu XJ, Geng LM, Zhang FQ, Liu YX, Cheng LB. Synthesis and performance of Zn_2SnO_4 as anode materials for lithium ion batteries by hydrothermal method. *J. of Power Sources*. 2009; 189:828.
- [4] Firooz AA, Mahjoub AR, Khodadadi AA, Movahedi M. High photocatalytic activity of Zn_2SnO_4 among various nanostructures of $Zn_{2-x}Sn_{1-x}O_2$ prepared by a hydrothermal method. *Chemical Engineering Journal*. 2010; 165:735.
- [5] Lin Y, Lin S, Luo M, Liu J. Enhanced visible light photocatalytic activity of Zn_2SnO_4 via sulfur anion-doping. *Materials Letters*. 2009; 63:1169.
- [6] Wang JX, Xie SS, Yuan HJ, Yan XQ, Liu DF, Gao Y, Zhou ZP, Song L, Liu LF, Zhao XW, Dou XY, Zhou WY, Wang G. Synthesis, structure, and photoluminescence of Zn_2SnO_4 single-crystal nanobelts and nanorings. *Solid State Commun.* 2004; 131: 435.
- [7] Fang J, Huang A, Zhu P, Xu N, Xie J, Chi J, Feng S, Xu R, Wu M. Hydrothermal preparation and characterization of Zn_2SnO_4 particles. *Materials Research Bulletin*. 2001; 36:1391.
- [8] Fu X, Wang X, Long J, Ding Z, Yan T, Zhang G, Zhang Z, Lin H, Fu X. Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic properties of Zn_2SnO_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, 2009; 182:517.
- [9] Lou X, Jia X, Xu J, Liu S, Gao Q. Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties of Zn_2SnO_4 nanocrystal. *Materials Science and Engineering A*. 2006; 432:221.