

Crecimiento y caracterización de nanopartículas de ZnS*

María Cristina Di Stefano

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires, Medrano 951, (C1179AAQ)
Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

mcrisdistefano@gmail.com

Recibido el 15 de Noviembre de 2011, aprobado el 15 de Febrero de 2012

Resumen

Este trabajo estudia el crecimiento y la caracterización de ZnS nanométrico. Las nanopartículas presentan una apreciable fracción de sus átomos en superficie. La efectividad de los nanomateriales se ve incrementada en un grado tal que se requiere una masa significativamente menor para lograr el efecto deseado. En el estudio se empleó el método de precipitación a partir de una solución, metodología de trabajo conocida como bottom-up, cuya ventaja consiste en que los precursores en solución se mezclan en una escala atómica. La síntesis puede hacerse en condiciones cercanas a las del ambiente lo que permite trabajar con equipos sencillos, de bajo costo y peligrosidad. Se trata de un proyecto de planta para la obtención, económicamente rentable y con un mínimo impacto ambiental.

PALABRAS CLAVE: NANOPARTÍCULAS – PRECIPITACIÓN – RX – TEM – SEM – UV – PROYECTO DE PLANTA

Abstract

This paper studies the growth and characterization of ZnS nano. The nanoparticles have an appreciable fraction of atoms on the surface. The effectiveness of nanomaterials is increased to a degree that requires significantly less mass to achieve the desired effect.

It was obtained by precipitation from a solution of soluble precursors, working methodology known as "bottom-up". The advantage of this method is that the solved precursors are mixed on an atomic scale. Synthesis can be done close to ambient conditions. This allows for simple equipment, low cost and danger. Finally, the paper presents a draft plan to obtain ZnS nano, economically profitable and with minimal environmental impact.

KEYWORDS: NANOPARTICLES – PRECIPITATION – RX – TEM – SEM – UV – DRAFT PLAN

* El presente artículo forma parte del trabajo de tesis "Crecimiento y Caracterización de Materiales Semiconductores II-V" para optar al grado de Doctora de la Universidad de Buenos Aires, área Ingeniería, bajo la dirección de la Dra. Alicia Trigubó y la codirección de la Dra. Claudia Torres.

Introducción

La búsqueda de nuevos materiales y tecnologías que den respuesta a las acuciantes necesidades de la sociedad actual es un desafío que la ingeniería está en condiciones de enfrentar. Para lo cual su foco de atención debe abocarse al reto que implica la investigación en el tema.

El ingeniero es un profesional que ha recibido los conocimientos teóricos y prácticos necesarios para resolver los problemas de su incumbencia. Su formación le permite responder a las demandas de la sociedad, con la versatilidad necesaria para enfrentar cambios profundos e imprevisibles. A conceptos que le eran afines, tales como costo, calidad, utilidad, ha sumado el desarrollo de una conciencia ecológica, fundamentada en principios éticos, que no permiten la menor distracción. Los recursos no son infinitos y nuestro entorno requiere de mayor compromiso.

Ante este desafío, la ingeniería se pone a investigar en un área no tradicional pero que es capaz de encarar para enfrentar problemáticas nuevas con soluciones nuevas. Hoy sabemos que el progreso de la tecnología se asocia con la disponibilidad de los materiales adecuados.

¿Está en el desarrollo de nuevos materiales la respuesta a nuestra acuciante realidad? Sin duda, será parte de la solución.

El crecimiento de materiales en dimensiones nanométricas permite aplicar los efectos del confinamiento cuántico. Es posible modificar las propiedades ópticas y eléctricas de las partículas variando sus dimensiones (Torchynska, 2009).

Existen dos técnicas para hacer estructuras nanométricas. La técnica de "arriba hacia abajo", que comienza con objetos grandes que son paulatinamente reducidos a nanoescala, y la técnica de "abajo hacia arriba", que se inicia con partículas más pequeñas que se combinan hasta alcanzar el tamaño nanométrico (átomos, iones, moléculas, nanocristales). Ambas son conocidas como *top-down* y *bottom-up*, respectivamente.

El método de síntesis desde una solución, corresponde a la metodología *bottom-up*. Se trata de la técnica más conveniente para su implementación a escala industrial y puede realizarse en un reactor tipo tanque, según la cinética del

agitado ideal. La ventaja de este método es que los precursores en solución se mezclan en una escala atómica, muy móviles, la difusión es rápida y las distancias pequeñas. La síntesis puede hacerse en condiciones cercanas a las del ambiente (no requiere temperatura o presiones extremas). Esto permite trabajar con equipos sencillos, de bajo costo y peligrosidad.

Las etapas básicas en estos procesos son:

- 1.- Solvatar las especies reactivas y los aditivos (estabilizadores)
- 2.- Formar núcleos estables a partir de la solución
- 3.- Controlar el crecimiento de estos núcleos

El objetivo es generar la formación simultánea de una gran cantidad de núcleos estables, que experimenten poco crecimiento adicional. Si esto se logra, las partículas estarán dispersas y su tamaño será nanométrico.

Parte experimental

El ZnS se obtuvo por precipitación. Como precursor del Zn se usó $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ (15 mmol) y, como precursor del S, tiourea (15 mmol). El solvente utilizado fue etilenglicol (EG) 99% (Sigma Aldrich). El $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ y 10 ml de solución 20% de hidróxido de tetra metil amonio (HTMA) se disolvieron en 100 ml de EG y se llevaron a 100°C, con agitación constante. En otro recipiente, la tiourea fue disuelta en 100 ml de EG y llevada a 100°C. Las dos soluciones se mezclaron y bajo constante agitación, se llevó la mezcla a 130°C. El pH de la solución se ajustó al

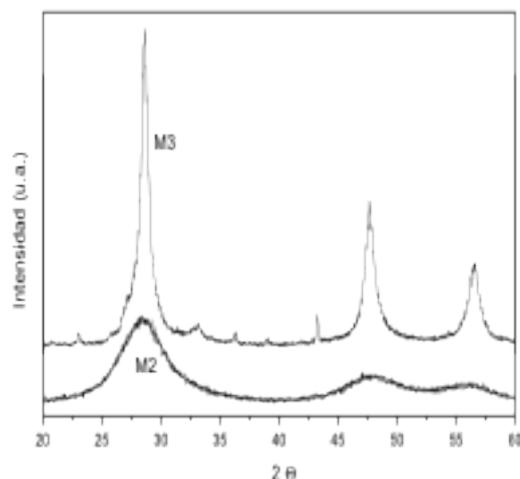


Fig. 1. XRD de las muestras obtenidas por el método termodinámico con 1h y 3h de crecimiento

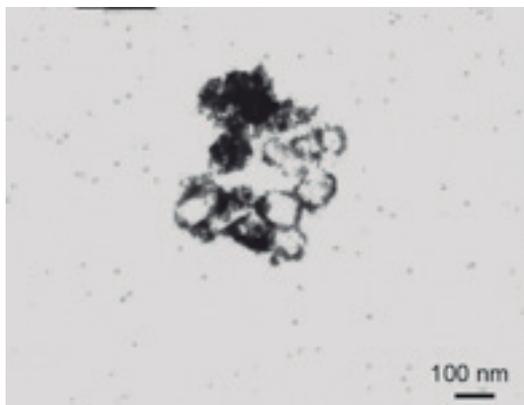


Fig. 2. Micrografía por TEM de la muestra obtenida por el método termodinámico con 1h de crecimiento

valor de 9, mediante el agregado de soluciones diluidas de HCl y NaOH (Kortan et al, 1990). Se recogieron alícuotas a los 30 minutos, 1 hora y 3 horas de iniciada la reacción.

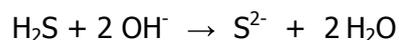
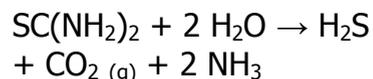
Se siguieron dos métodos distintos de crecimiento, que difieren en la modalidad de mezclado: crecimiento controlado, verificando la estabilidad de los parámetros con el agregado de cada gota (método termodinámico), y rápido, corrigiendo directamente el estado final de la mezcla (método cinético). Las muestras obtenidas mediante el método termodinámico se denominaron M1, M2 y M3, corresponden a 30 minutos, 1 hora y 3 horas respectivamente, las obtenidas mediante el método cinético M10, M11 y M12, con igual relación en cuanto a los tiempos de reacción.

Las muestras se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XRD), microsonda electrónica dispersiva en energía (EDXS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), operado a 100 kV con filamento de W (Philips EM300). Se estudió la absorción UV de dispersiones en metanol, la fotoluminiscencia y los efectos de dispersión de luz.

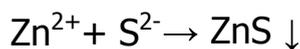
El proceso de obtención responde a las siguientes ecuaciones:



Hidrólisis de la tiourea en medio básico:



Precipitación de ZnS:



En la Fig. 1 se observa que en M1 (no mostrado aquí) el tamaño de partícula es tan pequeño que sólo se distingue el pico a $28,22^\circ$, correspondiente al plano (111) (esfalerita). El resto del difractograma no permite observar crecimiento cristalino.

Para M2 y M3 se distinguen los picos correspondientes a los planos (111), (220) y (311) (esfalerita).

En M3 se observan también cuatro picos de muy baja intensidad que corresponden a ZnS en la forma cristalina wurtzita. La precipitación de las dos formas cristalinas, esfalerita y wurtzita, es frecuente cuando se trabaja con material nanocristalino (Motlan et al, 2007).

Estos picos corresponden a los planos (103), (211) y (212). El cuarto pico, ubicado en el ángulo $43,51^\circ$, no corresponde a un plano identificado dentro de la estructura cristalina wurtzita. En la Fig. 2 (micrografía por TEM) se observa la presencia de aglomerados de nanopartículas.

En el estudio de la composición a partir de EDS se verifica que M1 presenta una relación Zn:S estequiométrica, mientras que en M2 y M3 es superior a 1, indicando la presencia de vacancias superficiales de S^{2-} situación que suele darse en las nanopartículas.

Las figuras 3 y 4 muestran los difractogramas

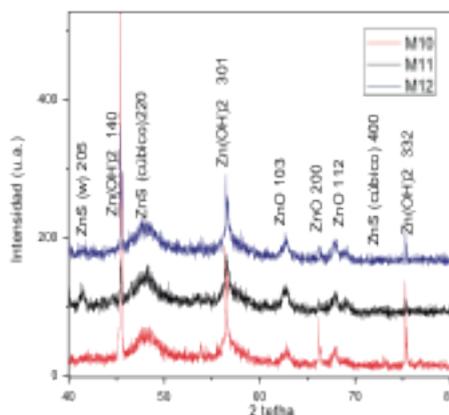


Fig. 3. XRD de las muestras obtenidas por el método cinético con 0,5 h, 1 h y 3 h de crecimiento, 1ª parte

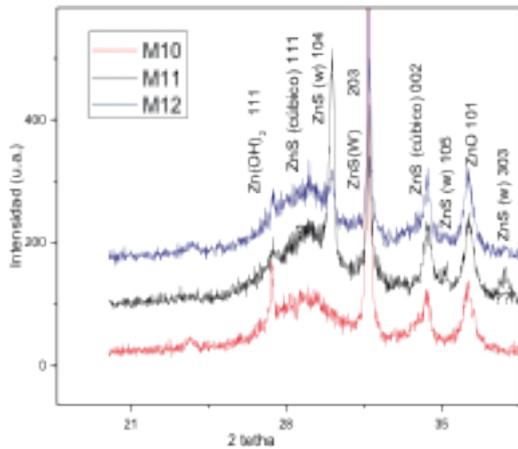


Fig. 4. XRD de las muestras obtenidas por el método cinético con 0,5h, 1h y 3h de crecimiento, 2ª parte

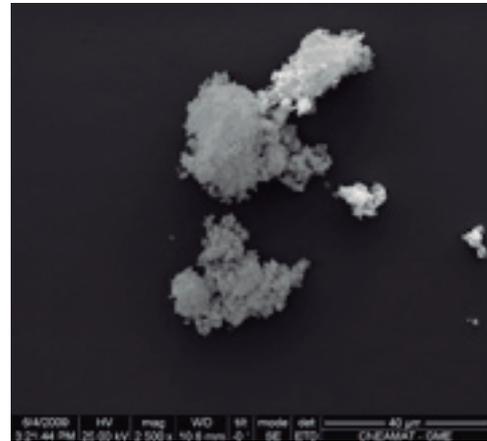


Fig. 5. Imagen SEM de la muestra obtenida por el método cinético con 0,5h de crecimiento

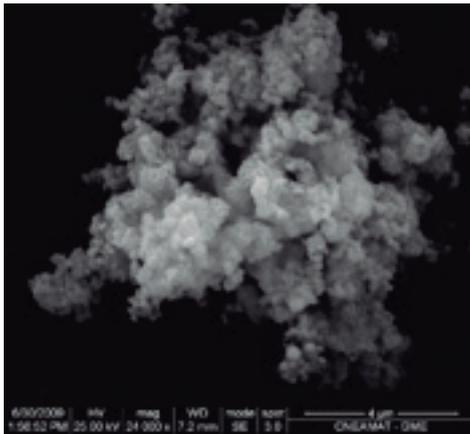


Fig. 6. Imagen SEM de la muestra obtenida por el método cinético con 1h de crecimiento

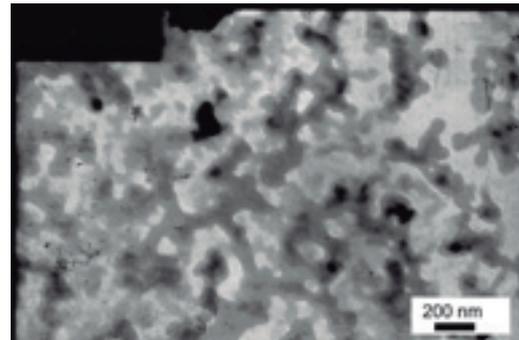


Fig. 7. Crecimiento espinodal de la muestra crecida por el método cinético con 0,5h de crecimiento



Fig. 8. Patrón de difracción de electrones de la muestra obtenida por el método cinético con 0,5h de crecimiento, según plano [0001]

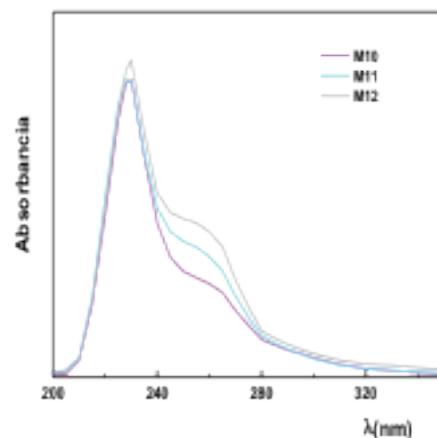


Fig. 9. Absorción UV de de las muestras obtenida por el método termodinámico con 0,5h, 1h y 3h de crecimiento respectivamente

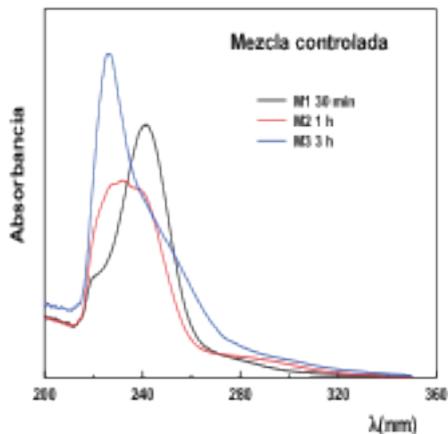


Fig. 10. Absorción UV de de las muestras obtenida por el método cinético con 0,5h, 1h y 3h de crecimiento respectivamente

de las muestras crecidas por el método cinético. El XRD de M10 muestra la presencia de partículas de ZnO, Zn(OH)₂ y ZnS (wurtzita) de mayor tamaño (250 nm) y una base de partículas nanométricas de ZnS (esfalerita). La formación de Zn(OH)₂ y ZnO se debe a la precipitación rápida, que no permite controlar estrictamente el pH. Un pH elevado y la precipitación rápida son condiciones convenientes para obtener nanopartículas pero pueden formar productos secundarios (Nanda et al, 2000).

El estudio SEM de las muestras permite observar el aglomerado de partículas nanométricas, Fig. 5 y 6.

La imagen TEM de M10 muestra un crecimiento espinodal en esta primera parte de la reacción, sin barrera de nucleación, Fig. 7.

Además se observa la presencia de plaquetas (denominadas dominios en el crecimiento espinodal), de aproximadamente 60 nm, formación característica de los compuestos del Zn, de estructura hexagonal. La difracción de electrones (ver Fig. 8) determinó que se trata del plano (0001) de dicha estructura. Estas estructuras son las que en DRX dan los picos delgados.

De los valores de composición obtenidos a partir del EDS, se verificó una relación 2:1 en la composición molar Zn:S, consistente con la formación inicial de partículas grandes de ZnO y Zn(OH)₂, si bien escasas en número, signifi-

cativas en cuanto a su masa. El EDX de M12 dio una relación Zn:S de 1.3:1, indicando el posible aumento de ZnS.

Se separaron las partículas de mayor tamaño obtenidas (óxido, hidróxido y ZnS (wurtzita)) mediante el empleo de filtros Millipore, con tamaño de poro 100 nm.

La Fig. 9 muestra las curvas de absorción UV de las muestras M1, M2 y M3. El pico de absorción de M1 se centra en 240 nm lo que corresponde a un ancho de *gap* de 5,1 eV. En el caso de M3, el pico está en 227 nm (5,5 eV). En M2 se obtiene una superposición de picos que dan una especie de meseta que se extiende entre 227 y 240 nm, indicando un estado de transición entre M1 y M3. Los anchos de banda determinados son del orden de los calculados por EMA (Effective Mass Aproximation) para partículas de alrededor de 2 nm. El pico bien definido obtenido a las 3 horas de crecimiento, a 227 nm, denota la estabilidad del sistema al alcanzar el equilibrio. Fig. 9 y 10.

En el caso de las muestras obtenidas por el método cinético filtradas (Fig. 10), las curvas de absorción UV presentan un máximo en 230 nm, valor aproximado al obtenido para M3. Se observa que no hay cambios notables en las mismas según el tiempo de reacción, lo que indicaría que a los 30 minutos de reacción se alcanza un tamaño de partícula que no progresa en el tiempo.

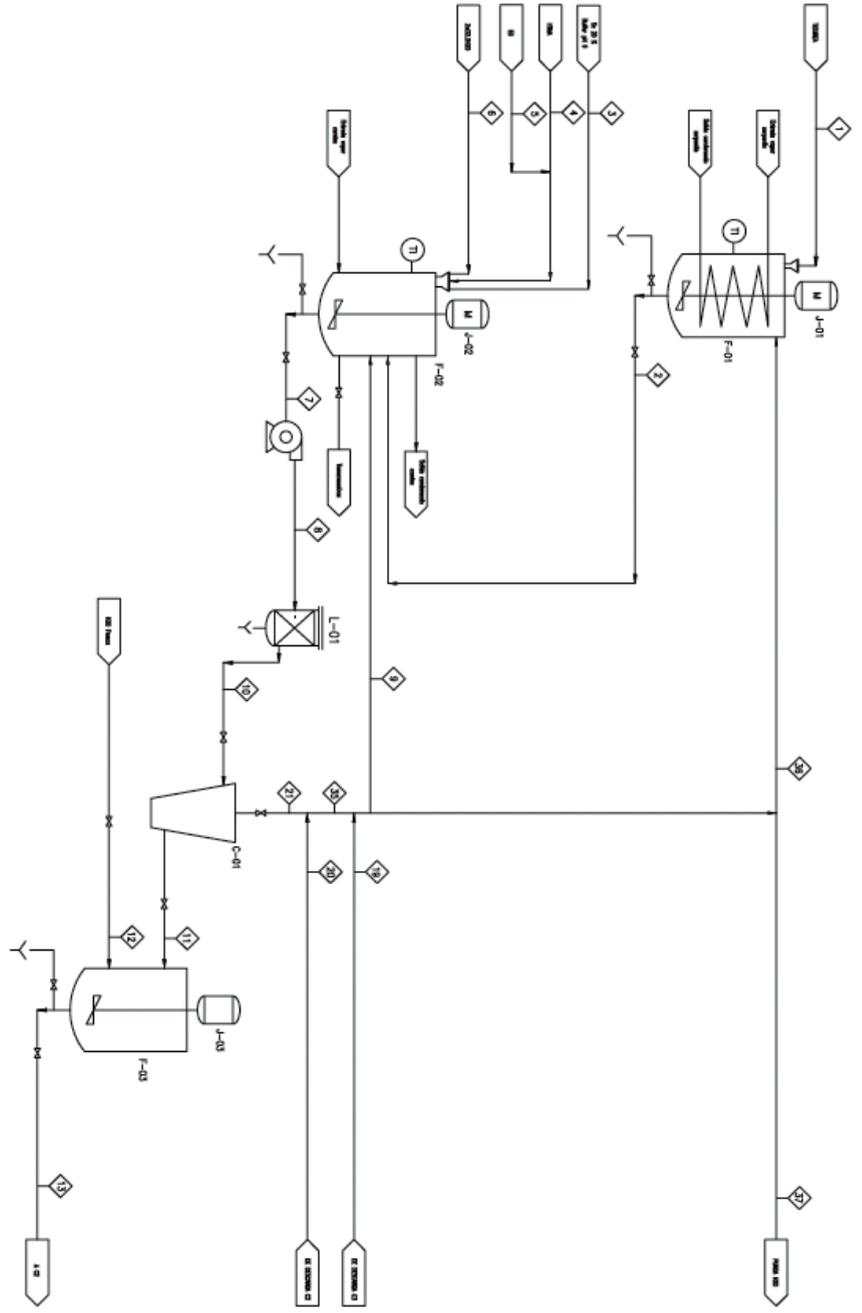
Proyecto de planta

Se adjunta el diagrama correspondiente. Los requerimientos energéticos son mínimos, sólo los necesarios para el funcionamiento de los equipos.

No existe en la actualidad ninguna planta que elabore ZnS nanométrico. No se ha podido hacer una evaluación de costos que permita considerar el aspecto económico, pero dado el precio de estos materiales y el desarrollo que en un futuro próximo tendrán, la inversión está ampliamente justificada.

El proceso en la planta diseñada es discontinuo, con una duración total estimada de 4 h. Se eligió, para el proceso de crecimiento, una hora de residencia en el reactor, de acuerdo con el valor determinado previamente como el óptimo.

TEMPERATURA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
PRECISION	Aim	Aim	Aim	Aim	Aim	Aim	Aim	Aim	Aim	Aim	Aim	Aim	Aim	Aim	Aim	Aim	Aim	Aim	Aim	Aim
TEMPERATURA	Amb	70 °	Amb	Amb	Amb	Amb	70 °	Amb	Amb	Amb	Amb	Amb	Amb	Amb	Amb	Amb	Amb	Amb	Amb	
MASA / VOLUMEN	12 Kg	72 Kg	1,78 Kg	1,5 Kg	2,5 Kg	27,22 Kg	195 Kg	195 Kg	90 Kg	195 Kg	95 Kg	200 Kg	285 Kg	138 Kg	200 Kg	338 Kg	220 Kg	80 Kg	38 Kg	
COMPRESION	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	
	Touren	Sc Touren	Sc buffer	Sc Touren	EG	ZnCl2:H2O	sc base	sc base	H2O reciclo	sc base	sc base	H2O fresco	sc bande 1	H2O fresco	sc bande 2	Base de ZnS Pump de ZnS	H2O reciclo			



EQUIPOS

- F-01 TANQUE AGITADO DE TIPO BIA DE ENTRADA
- F-02 REACTOR TANQUE AGITADO
- J-01 MEZCLADOR DEL TANQUE F-02
- C-01 PRIMER COLUMN
- F-03 TANQUE AGITADO
- J-02 MEZCLADOR TANQUE AGITADO F-03
- J-03 TANQUE AGITADO

NOTAS

REFERENCIAS

AESA

DISEÑO DE FLUJO
 DISEÑO DE EQUIPO

ESCALA: 1/1
 FECHA: 10/05/2017

AUT: []
 DIB: []
 CAL: []

Todos los valores de operación corresponden a los determinados a partir del estudio del crecimiento en laboratorio.

La producción es de 1 kg de polvo, 80 kg de suspensión 5%, 40 kg de suspensión 10% y 30 kg de suspensión 20%. Los reciclos permiten disminuir el impacto ambiental, debido a la generación de efluentes, y aumentar el rendimiento.

Los reactivos no son corrosivos, por lo que el material de los equipos puede ser un acero económico.

En el primer tanque mezcla, la temperatura se alcanza mediante un serpentín interno.

En el reactor se emplea una camisa calefactora debido a la precipitación del ZnS. La temperatura a alcanzar es moderada (70°C). El reactor responde a la cinética del agitado ideal (RTIA). El proceso discontinuo permite un control sencillo y eficiente de los parámetros del proceso.

Las dimensiones de los equipos son las siguientes:

- Tanque de disolución de la tiourea (F-01): 150 dm³
- Reactor (F-02): 400 dm³
- Tanque lavador (F-03): 500 dm³
- Tanque lavador (F-04): 400 dm³
- Almacenamiento suspensión 5% (V-01): 150 dm³
- Almacenamiento suspensión 10% (V-02): 100 dm³
- Almacenamiento suspensión 20% (V-03): 100 dm³
- Almacenamiento polvo (V-04): 20 dm³
- Hidrociclones (C-01, C-02, C-03): 400 dm³
- 1º Evaporador (EV-01): capacidad de evaporación de 110 kg de agua
- 2º Evaporador (EV-02): capacidad de evaporación de
 - 35 kg de agua
- 3º Evaporador (EV-03): capacidad de evaporación de
 - 3 kg de agua
- Secador spray (M-01): capacidad de secado para 2 kg de suspensión 50%

Conclusiones

La obtención de ZnS nanocristalino a partir de una suspensión coloidal, empleando ZnCl₂·2H₂O y tiourea como precursores, es un método conveniente. El HTMA fue efectivo como agente surfactante. El pH mantenido en el valor de 9 permite obtener nanopartículas, pero es necesario no exceder ese valor para evitar la precipitación de partículas de Zn(OH)₂ y ZnO. Esto puede controlarse mezclando las soluciones de precursores lentamente, controlando estrictamente el valor de los parámetros de crecimiento. Pero de este modo se obtienen escasos centros de crecimiento. El método de precipitación rápida genera múltiples núcleos de cristalización, pero no permite un estricto control de las condiciones de crecimiento. Esto origina la formación de sustancias no deseadas, que es necesario eliminar por filtración.

El tiempo de crecimiento permite estabilizar el sistema, siendo el óptimo alrededor de 1h. Los estudios estructurales y de caracterización verificaron la obtención de un material estable y de alta pureza.

Respecto del impacto ambiental, la nanoingeniería está naciendo. Dada la extrema novedad de esta actividad, no existen aún estudios exhaustivos acerca de los riesgos involucrados. El desarrollo sustentable y el cuidado y preservación del medio ambiente son áreas en las que la nanotecnología aporta soluciones, pero es necesario controlar que no genere nuevos problemas. Estos estudios a largo plazo, aún pendientes, permitirán identificar los peligros potenciales que puedan surgir y los caminos adecuados para encontrar una solución. Será necesaria la creación de nuevos estándares de toxicidad que tengan en cuenta los efectos del tamaño sobre los riesgos ambientales y de la salud.

Agradecimientos

Deseo agradecer al Ing. Carlos Horny su colaboración al aceptar evaluar la factibilidad del proyecto de planta desarrollado, aportando al trabajo acreditada solvencia profesional.

Referencias

KORTAN, A.; HULL; OPILA, R.; BAWENDI, M.; STEIGERWALD, M.; CARROLL, P.; BRUS, L.(1990). "Nucleation and Growth of CdSe on ZnS Quantum Crystallite Seeds, and Vice Versa, in Inverse Media". J. Am. Chem Soc. 112, 1327-1332.

MOTLAN, GUANGHUA ZHU, DROZDOWICZ-TOMSIA, K.; MCBEAN, K.; PHILLIPS, M.; GOLDYS, E. (2007). "Annealing of ZnS nanocrystals grown by colloidal síntesis". Optical Materials 29 1579-1583.

NANDA, J.; SAPRA, S.; SARMA, D.; CHANDRASEKHARAN, N.; HODES, G.(2000). "Size selected ZnS nanocrystallites: synthesis, structure and optical studies". Chem. Mater. 12, 1018

TORCHYNSKA, T. (2009). Nanotechnology, "Interface status and bio-conjugation of CdSe/ZnS core-shell quantum dots", 20, 095401.