

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PERÓXIDO DE ZINC ( $ZnO_2$ ) OBTENIDAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE SOL-GEL

R. Colonia S.<sup>1</sup>, M. M. Gómez L.<sup>2</sup>, K. León<sup>3</sup>, J. L. Solís V.<sup>4</sup>

### RESUMEN

Nanopartículas de peróxido de zinc ( $ZnO_2$ ) fueron sintetizadas mediante la técnica de sol-gel, empleando acetato de zinc di-hidratado ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) y peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) al 30% en un medio acuoso. Durante la síntesis, el sol fue expuesto a una determinada radiación (gamma o ultravioleta). Las nanopartículas de  $ZnO_2$  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  $ZnO_2$ -ZnO utilizando el sol irradiado. La morfología de las películas fue estudiada mediante microscopía de fuerza atómica.

**Palabras claves:** Peróxido de zinc, óxido de zinc, sol-gel, nanopartículas.

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOPARTICLES OF ZINC PEROXIDE ( $ZnO_2$ ) OBTAINED BY SOL-GEL TECHNIQUE

### ABSTRACT

Nanoparticles of zinc peroxide were synthesized by sol-gel technique using as precursors aqueous solutions of zinc acetate di-hydrate ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) and hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) at 30%. During the synthesis the sol was exposed to an specific radiation (gamma or ultraviolet). The structure of the  $ZnO_2$  nanoparticles was characterized by X-ray diffraction. The sol absorbance vs. the time of irradiation was studied for UV irradiated sols. Thin films of  $ZnO_2$ -ZnO were made using spray pyrolysis of the irradiated sols. The morphology of these films was studied by atomic force microscopy.

**Keywords:** Zinc peroxide, zinc oxide, sol-gel, nanoparticles.

## I. INTRODUCCIÓN

El  $ZnO_2$  es un polvo sin olor, de color blanco o amarillo claro, casi insoluble en agua y soluble en ácido. El  $ZnO_2$  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  $ZnO_2$  es un material semiconductor con una energía de ancho de banda prohibida de 4.20eV<sup>[1-2]</sup> y es amplia-

mente utilizado en la industria del caucho<sup>[3]</sup>, procesamiento plástico<sup>[4]</sup>, como oxidante para explosivos y mezclas pirotécnicas<sup>[5]</sup>, en la industria cosmética y farmacéutica como un aditivo antiséptico en el tratamiento de las enfermedades de la piel<sup>[6]</sup>. También el  $ZnO_2$  puede usarse en procesos de fotocatalisis<sup>[7,8]</sup> y como precursor para la preparación de  $ZnO$ <sup>[2,9,10]</sup>. También se han empleado radiación gamma<sup>[11]</sup> y ultravioleta<sup>[12]</sup> para la síntesis del  $ZnO_2$ .

1 Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, cosuroca@gmail.com

2 Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, monizagomez70@hotmail.com

3 División de Materiales, Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, inde1@ipen.gob.pe

4 Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. División de Materiales, Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, jsolis@ipen.gob.pe

La preparación de  $ZnO_2$  es producida principalmente por la adición de uno de los siguientes reactivos:  $ZnO$ <sup>[13,14]</sup>,  $Zn(OH)_2$ <sup>[15]</sup>,  $ZnEt_2$ <sup>[16]</sup>,  $Zn(NO_3)_2$ <sup>[17]</sup>,  $ZnCl_2$ <sup>[18]</sup> o  $ZnCO_3$ <sup>[15]</sup>.

En el presente artículo reportamos la síntesis de nanopartículas de  $ZnO_2$  mediante la técnica de sol-gel, empleando acetato de zinc di-hidratado ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) y peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) al 30% en un medio acuoso. Durante la síntesis, el sol fue expuesto a una determinada radiación gamma o ultravioleta.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la síntesis de  $ZnO_2$  por la técnica de sol-gel se emplearon 5 ml de  $H_2O_2$  al 30% en 50 ml de  $H_2O$  destilada, luego en agitación, se agregó 1 g de  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ . 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 el irradiador Gammacell 220 Excel que emplea el radioisótopo  $^{60}Co$ , y se utilizó una dosis de 25 kGy. Mientras que para 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 vs. 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  $CuK\alpha_1$  ( $\lambda=0.15045$  nm) a 30 kV, 20 mA y con un paso de 3°/min.

### a) 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 periodos de irradiación UV entre 0 y 2 h.

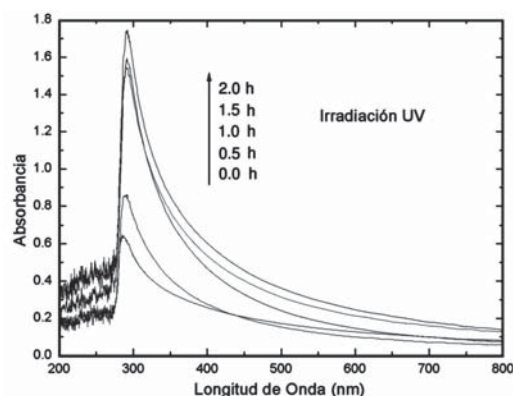
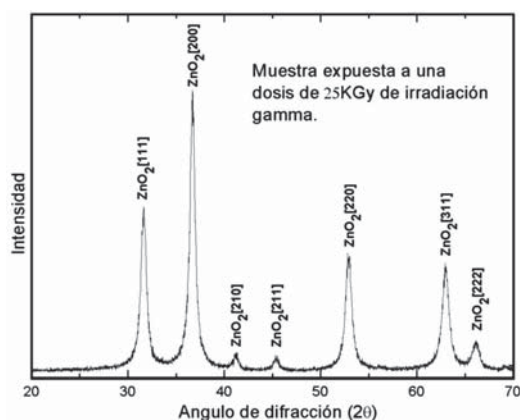


Figura 1. Espectro de absorbancia vs. tiempo de irradiación UV del gel.

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 a un incremento en el proceso de gelación con la radiación UV.

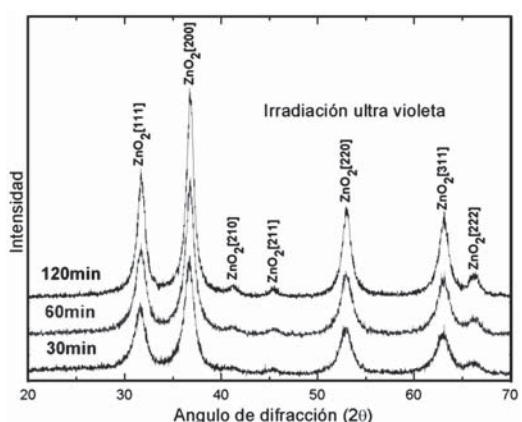
### b) Caracterización Estructural del $ZnO_2$

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 cúbica. El tamaño medio de cristalito calculado empleando la fórmula de Scherrer fue de 20 nm.



**Figura 2.** Difractograma de rayos X de nanopartículas de ZnO<sub>2</sub> obtenidas del sol irradiado a una dosis 25 KGy de irradiación gamma.

La Figura 3 muestra los difractogramas de las nanopartículas de ZnO<sub>2</sub> 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.



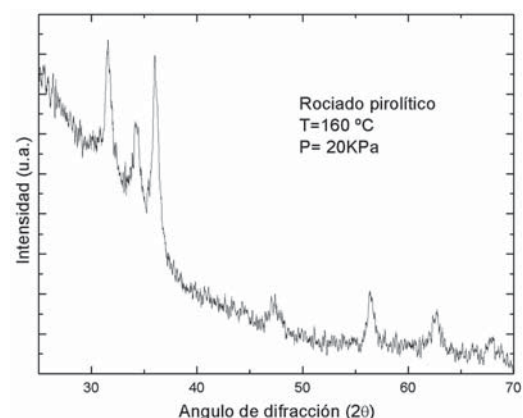
**Figura 3.** Difractogramas de rayos X de nanopartículas de ZnO<sub>2</sub> obtenidas para diferentes tiempos de irradiación UV del sol.

### c) Películas Delgadas de ZnO-ZnO<sub>2</sub>

El gel luego de la irradiación se empleó para la fabricación de películas delgadas. Los recubrimientos delgados de ZnO<sub>2</sub>-ZnO fueron depositados empleando el método del rociado pirolítico utilizando un equipo

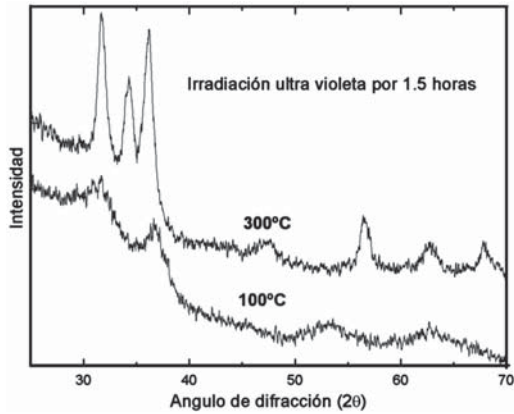
que antes ha sido descrito<sup>[19]</sup>. Para la pulverización se uso como solución precursora el gel irradiado con una presión de aire de 20 kPa obteniendo películas delgadas sobre sustratos de vidrio.

Las películas de ZnO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> a partir del gel irradiado con UV y se pulverizaron por 1 h a 100 °C. Luego del depósito las películas fueron sometidas a un tratamiento térmico a 300 °C por 1h. 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.



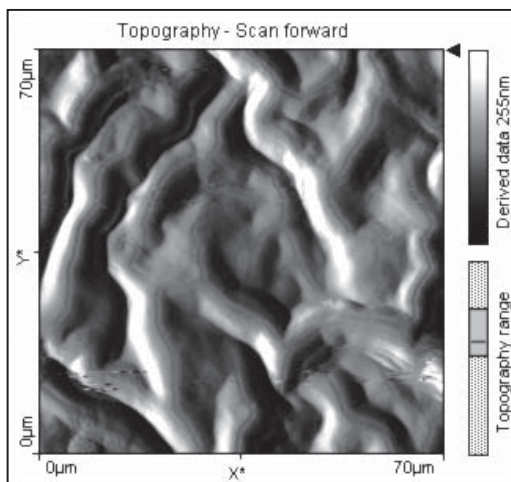
**Figura 4.** Espectro de difracción de rayos X, de la película de ZnO obtenida del un gel-gamma irradiado después de un tratamiento térmico a 300 °C.

La Figura 5 muestra los difractogramas de las películas delgadas obtenidas a partir de un gel UV-irradiado. Luego del depósito se realizo un tratamiento térmico a 300 °C. Se puede observar como la película obtenida a 100 °C muestra la estructura cristalina del ZnO<sub>2</sub>, mientras que la tratada a 300 °C posee la estructura cristalina del ZnO. Este hecho concuerda con la descomposición térmica del ZnO<sub>2</sub> a temperaturas mayores a los 150 °C.



**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.

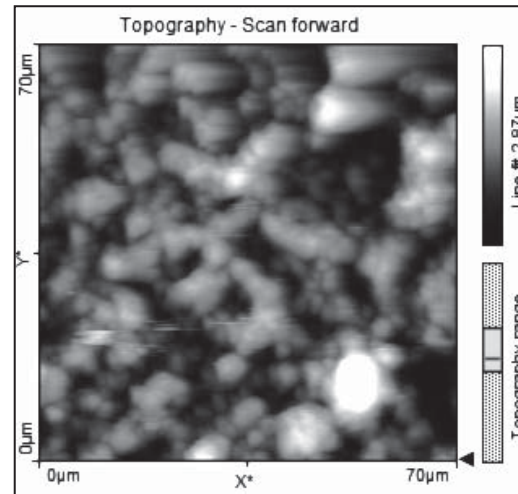
La morfología de las películas delgadas fue estudiada mediante microscopía de fuerza atómica (MFA). Las medidas fueron realizadas empleando el instrumento Nanosurf EASY SCAN 2 AFM System con una punta de Silicio. La Figura 6 muestra la imagen de MFA de una película delgada obtenida del gel gamma-irradiado, 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  $\mu m$ .



**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  $\sim 5 \mu m$  que presentan aglomerados.



**Figura 7.** Microfotografía de fuerza atómica de la superficie de una película de  $ZnO_2$  obtenida del gel UV-irradiado.

#### 4. CONCLUSIONES

Se sintetizó el  $ZnO_2$  mediante la técnica de sol-gel y se irradió durante el proceso de gelación, con radiación gamma o radiación ultravioleta. Las nanopartículas de  $ZnO_2$  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  $ZnO_2$  a  $ZnO$  para temperaturas superiores a los 150 °C.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

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

#### 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Chen W, Lu YH, Wang M, Kroner L, Paul H, Fecht HJ, Bednarčík J, Stahl

- K, Zhang ZL, Wiedwald U, Kaiser U, Ziemann P, Kikegawa T, Wu CD and Jiang JZ, *J. Phys. Chem. C* 113 1320, 2009.
- [2] Ortega-López M, Ávila-García A, Albor-Aguilera ML, *Mater Res. Bull.* 38 1241, 2003.
- [3] Ibarra L, Alzorriz M, *Polym. Int.* 48 580, 1999.
- [4] Ohno S, Aburatani N, Ueda N, DE Patent # 2914058, 1980.
- [5] Hagel R, Redecker K, DE Patent 2952069, 1981.
- [6] Meleney FL, *Annals of Surg.* 101 997, 1935.
- [7] Hsu C-C and Wu N-L, *J. Photochem. Photobio. A* 172(3) 269, 2005.
- [8] Wang PY, Gao QH, Xu JQ, *Fine Chemicals* 24 436, 2007.
- [9] Uekawa N, Kajiwara J, Mochizuki N, Kakegawa K, Sasaki Y, *Chem. Lett.* 7 606, 2001.
- [10] Uekawa N, Mochizuki N, Kajiwara J, Mori F, Wu YJ, Kakegawa K, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 929, 2003.
- [11] Čuba V, Gbur T, Múčka V, Nikl M, Kučerková R, Pospíšil M, Jakubec I, *Radiat. Phys. and Chem.* 79 (1) 27, 2010.
- [12] Sun M, Hao W, Wang C, Wang T, *Chem. Phys. Lett.* 443 342, 2007.
- [13] Volova ED, Bychatina T, *Zhurnal Prikladnoi Khimii* 18 172, 1945.
- [14] Uchida F, Umemoto Y, Yazaki T, JP Patent # 01290509, 1989.
- [15] Cogne G., Zinc peroxide, *Compt. Rend.* 206 1119, 1938.
- [16] Ebler E, Krause RL, *Z. Anorg. Chem.* 71 150, 1911.
- [17] Vannerberg NG, *Arkiv foer Kemi* 14 119, 1959.
- [18] Boiko VF, *Nauchnye Doklady Vysshei Shkoly, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 1 57, 1959.
- [19] Comina G, Rodriguez J, Solis JL, and Estrada W, *Measurement Science and Technology*, 16(3) 685, 2005.