

Síntesis y caracterización de nanoestructuras del MgSb_2O_6 para su potencial aplicación como detector de atmósferas de propano

Alex Guillén Bonilla^{1*}, Héctor Guillén Bonilla², Verónica María. Rodríguez Betancourt², José Trinidad Guillén Bonilla³, Juan Pablo Morán Lazaro¹, Mario Martínez García¹, Juan Reyes Gomez⁴, Lorenzo Gildo Ortiz⁵.

¹Departamento de Ciencias Computacionales e Ingenierías, CUValles,

²Departamento de Ingeniería de Proyectos, CUCEI,

³Departamento de Electrónica y Computación, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Jalisco, México.

⁴Facultad de Ciencias, Universidad de Colima, Bernal Días del Castillo 340, C.P 44430, Colima, Colima, México.

⁵ Nanociencia y Nanotecnología, Centro de Investigación y de Estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IP), Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, C.P 07360, Ciudad de México, Distrito Federal, México.

Resumen

Los polvos que contienen las nanopartículas del antimoniato de magnesio (MgSb_2O_6) fueron sintetizados utilizando el método coloidal asistido con radiación de microondas. Para ello se utilizó nitrato de magnesio, cloruro de antimonio, etilendiamina y alcohol etílico. La fase del óxido MgSb_2O_6 fue adquirida a 800°C y comprobada por difracción de rayos X, este resultado muestra la obtención de una estructura tipo trirutilo con grupo espacial $P4_2/mnm$ y parámetros de celda $a = 4.64\text{Å}$ y $c = 9.25\text{Å}$. La morfología y tamaño de nanopartícula fue verificado por microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), observándose semiesferas de $\sim 1\ \mu\text{m}$ y nanoagujas de $14.41\ \text{nm}$ de diámetro. Se prepararon pellets a partir de los polvos nanoestructurados de MgSb_2O_6 para las pruebas de sensibilidad en C_3H_8 (propano), la cual resultado ser alta a diferentes concentraciones del gas y distintas temperaturas de operación. El resultado obtenido muestra que las nanopartículas del óxido MgSb_2O_6 pueden ser aplicadas como un potencial sensor para la detección del gas propano.

Palabras clave: Método coloidal, nano-agujas, estructura trirutilo, pellets, sensibilidad.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años el aumento de la temperatura en todo el mundo ha causado grandes estragos en el equilibrio natural del clima. Esto ha sido provocado principalmente por la quema de hidrocarburos de origen fósil, por industrias de las grandes ciudades y la quema desmedida de bosques (Fleischer y col., 1997). La industria petroquímica, metálica y el parque vehicular son las fuentes de mayor contaminación del medio ambiente y por ende del aire (Guillén y col. 2016). Generalmente los gases que son emitidos a la atmosfera son CO_2 , CO , NO y NO_x (Grilli y col. 2001). No obstante, otros gases como el C_3H_8 y SO_2 (Singh y col. 2016) también son arrojados al medioambiente sin tener control alguno.

Para ayudar a mitigar los gases de efecto invernadero (CO_2 , CO , entre otros) y tener una mejor calidad del aire, una gran cantidad de óxidos semiconductores han sido investigados para usarlos como potenciales detectores de gases. Entre ellos podemos mencionar los óxidos binarios, los tipos perovskita y estructura tipo espinela (Wang y col. 2010; Gildo y col. 2016; Lu y col. 1998). Sin embargo, en recientes reportes han publicado que los óxidos semiconductores con estructura tipo trirutilo son fuertes candidatos para su aplicación como sensores de gases; ya que son químicamente estables y pueden trabajar a temperaturas moderadas (Guillén y col. 2016).

En el presente trabajo, se sintetizó el antimoniato de magnesio (MgSb_2O_6) siguiendo un proceso simple económico y que no requiere de tecnología de alto costo para obtener nanopartículas con tamaños menores

a 100 nm. De los polvos de MgSb_2O_6 se fabricaron pellets, los cuales fueron expuestos en concentraciones de propano (C_3H_8) a diferente temperatura de operación (23 hasta 300 °C), mostrando una alta respuesta y estabilidad.

2. EXPERIMENTACIÓN

El polvo del óxido MgSb_2O_6 fue sintetizado mediante el método coloidal asistido con radiación de microondas. Para ello, fueron usados 1.28 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2.28 g de SbCl_3 , 4 mL de etilendiamina y 5 mL de alcohol etílico para cada reactivo. El resultado de la mezcla produjo una solución coloidal que se agitó por 24 h a 375 rpm. Después fue evaporado el disolvente aplicando radiación de microondas por periodos de entre 30 y 40 s, para esto fue usado un dispositivo doméstico de la marca LG MS1147X. El material precursor fue secado a 200 °C durante 8 h y posteriormente calcinado a 800 °C en aire seco durante 5 h. La velocidad de calentamiento fue de 100 °C/h. Las etapas de calcinación se llevaron a cabo en una mufla programable Vulcan 3-550 con control de temperatura.

La identificación de la fase del óxido fue llevada a cabo por difracción de rayos X en polvo, para ello se utilizó un equipo Siemens D500 con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.518$ nm). El rango de barrido fue de 20 a 60 ° con pasos de 0.02° con duración de un segundo por paso. La morfología contenida en la superficie de los polvos de MgSb_2O_6 se observó utilizando el microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-6390LV en modalidad de alto vacío. Las nanopartículas fueron identificadas usando el microscopio electrónico de transmisión (TEM) Joel JEM-2010 en modo de imagen con voltaje de aceleración de 200 kV. Para las pruebas de detección de atmósfera de propano (C_3H_8) se prepararon pellets de 12 mm de diámetro y 500 μm de espesor. Los pellets se compactaron a una presión de 20 ton durante 160 min mediante una prensa hidráulica Simplex Ital Equip-25 Tons. La resistencia eléctrica de los pellets se midió en concentraciones de 0, 5, 50, 100, 200, 300, 400 y 500 ppm de C_3H_8 a las temperaturas de 23 (ambiente), 150 y 300 °C. La sensibilidad (S) de los pellets se calculó utilizando la expresión de la referencia (Rodríguez y col. 2017).

3. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

3.1. Análisis de Difracción de Rayos X

La Fig. 1 muestra el patrón de difracción obtenido de los polvos del óxido MgSb_2O_6 calcinado a 800 °C. En este difractograma se observan los picos correspondientes a la fase cristalina del MgSb_2O_6 , que fueron identificados mediante el archivo PDF número 88-1725. De acuerdo a esta información el óxido cristalizó en una estructura tipo trirutilo tetragonal con grupo espacial $\text{P4}_2/\text{mnm}$ y parámetros de celda $a = 4.64$ Å y $c = 9.25$ Å. La escasa porción ajena a la fase principal localizada en $2\theta = 42.2^\circ$ corresponde a una fase secundaria de carbón; este material se identificó mediante la ficha PDF 26-1083.

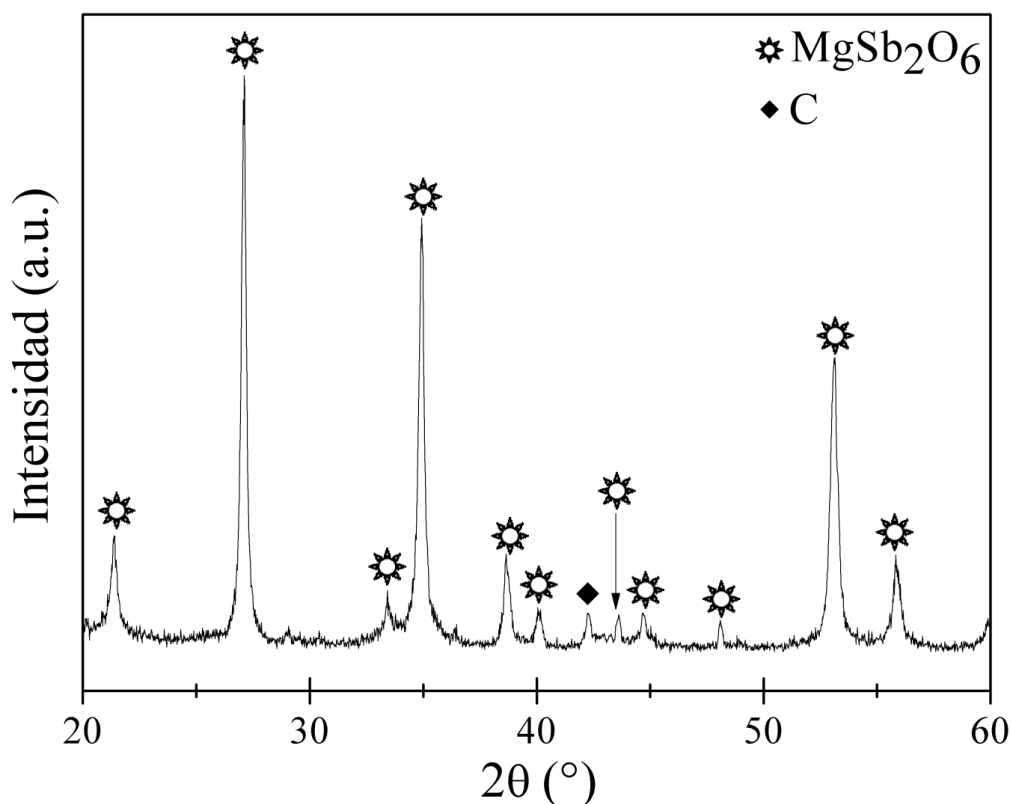


Fig. 1. Patrón de difracción de rayos X del óxido MgSb_2O_6 calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Analizando el resultado de la Fig. 1, la preparación del MgSb_2O_6 fue exitosa por medio del método coloidal, ya que permitió obtener la estructura cristalina antes señalada. Además, la cristalización del material se logró a $800\text{ }^\circ\text{C}$, la cual es una temperatura relativamente baja en comparación con lo reportado en la literatura para óxidos similares sintetizados por otros métodos (Mizoguchi y col. 2004).

3.2. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido

La Fig. 2 presenta dos fotomicrográficas adquiridas mediante SEM de la morfología observada en la superficie de los polvos del óxido MgSb_2O_6 . En la Fig. 2a obtenida a una magnificación de $4300\times$ se observan partículas semiesféricas con un diámetro promedio de $\sim 1\ \mu\text{m}$, se puede notar que las semiesferas resultan de la unión de placas cristalinas acumulándose hasta formar tal morfología. En la Fig. 2b se aprecia la formación de una gran cantidad de microagujas que tienen un crecimiento individual y multidireccional sobre una microlámina que funge como sustrato, el espesor estimado de la microlámina fue de $1.4\ \mu\text{m}$. En esta misma figura fue insertado la distribución de tamaños de las microagujas, donde el rango es $0.1 - 1.1\ \mu\text{m}$, el promedio $\sim 0.56\ \mu\text{m}$ y la desviación estándar $\sim \pm 0.2\ \mu\text{m}$. La obtención de este tipo de microestructuras puede atribuirse tanto a la eliminación del material orgánico presente durante el proceso de síntesis, a la temperatura usada ($800\text{ }^\circ\text{C}$) y al efecto que produce la etilendiamina en el óxido MgSb_2O_6 (Rodríguez y col. 2017).

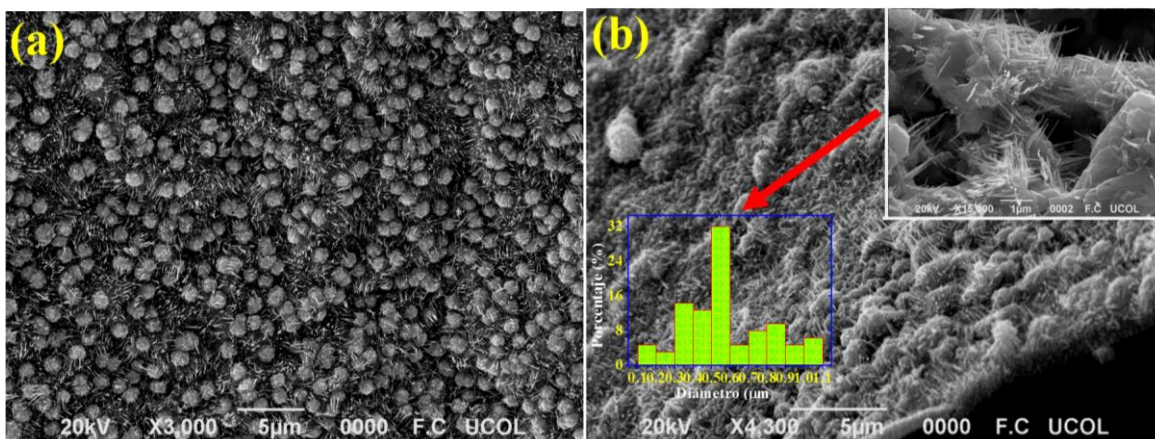


Fig. 2. Imágenes SEM que muestran la morfología observada en los polvos del $MgSb_2O_6$: (a) micropartículas con forma de semiesfera y (b) microagujas.

Algunos autores reportan la obtención de morfologías similares a las presentadas en este trabajo, mencionando que utilizar etilendiamina y el método coloidal se logra tener un mejor control durante el proceso de nucleación y crecimiento de las partículas, produciendo materiales con diferentes morfologías a partir de las condiciones de síntesis (Matijevic, 1993). Este tipo de microestructuras están acorde con los criterios de cristalización descrito por LaMer (LaMer y col. 1950).

3.3. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión

Esta técnica se usó para conocer los detalles más finos de las partículas individuales que conforman la morfología del óxido $MgSb_2O_6$. La Fig. 3a muestra una imagen típica de TEM obtenida en el campo claro y la Fig. 3b presenta un patrón de difracción de electrones usando la misma técnica.

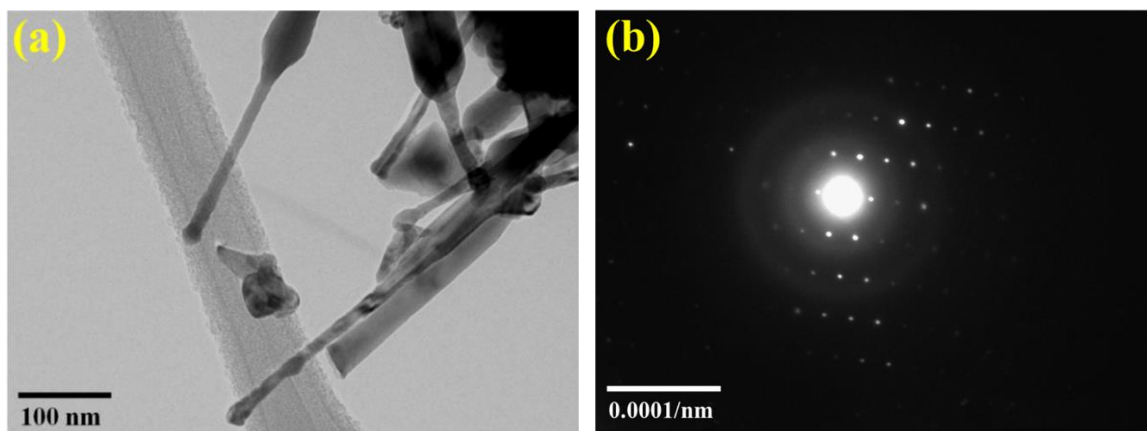


Fig. 3. Imágenes TEM del polvo $MgSb_2O_6$: (a) nanoagujas con diferentes diámetros y (b) patrón de difracción de electrones sobre la superficie de una nanoaguja.

En la Fig. 3a se observa la aparición de nanoagujas de diferentes tamaños, las cuales crecen a partir de una microbase y sobre la superficie de los cristales semiesféricos. De acuerdo al análisis hecho, distintos puntos de estos cristales pueden actuar como sitios de nucleación para el crecimiento de las nanopartículas. La longitud de las nanoagujas se estimó en promedio de ~ 221.62 nm, mientras que el diámetro de la sección más ancha se avaluó en ~ 42.79 nm y la zona delgada se calculó en promedio de 14.41 nm. Este resultado es consistente con el estudio hecho mediante SEM, mostrados en la figura 2. En tanto, la Fig.3b muestra anillos característicos y

planos de un material policristalino, confirmando de esta manera la naturaleza cristalina de las nanoagujas. Este estudio comprueba los análisis hechos por difracción de rayos X, mostrados en la Figura 1.

3.4. Pruebas de Detección del Gas Propano

La Fig. 4 (a-b) presenta el resultado de las pruebas de sensibilidad efectuada sobre la superficie de los pellets fabricados con los polvos del óxido MgSb_2O_6 . En la Fig. 4a se puede observar que a temperaturas menores de 150°C no se tienen variaciones importantes de sensibilidad. Sin embargo, el resultado revela claramente que el MgSb_2O_6 es sensible a distintas concentraciones de propano (C_3H_8) cuando se aplica una temperatura de operación de 300°C . Por lo tanto, se establece que conforme aumenta la temperatura a 300°C la magnitud de la sensibilidad se incrementa significativamente. En lo que respecta a la Fig. 4b, se puede apreciar que el máximo valor de la magnitud de sensibilidad que se obtuvo fue de 10.90, correspondiente a 500 ppm de propano y a una temperatura de 300°C . No obstante, otros incrementos importantes de la magnitud de sensibilidad fueron obtenidos bajo estas mismas condiciones de trabajo: 0.562, 7.42, 8.49, 9.56, 10.19 y 10.53.

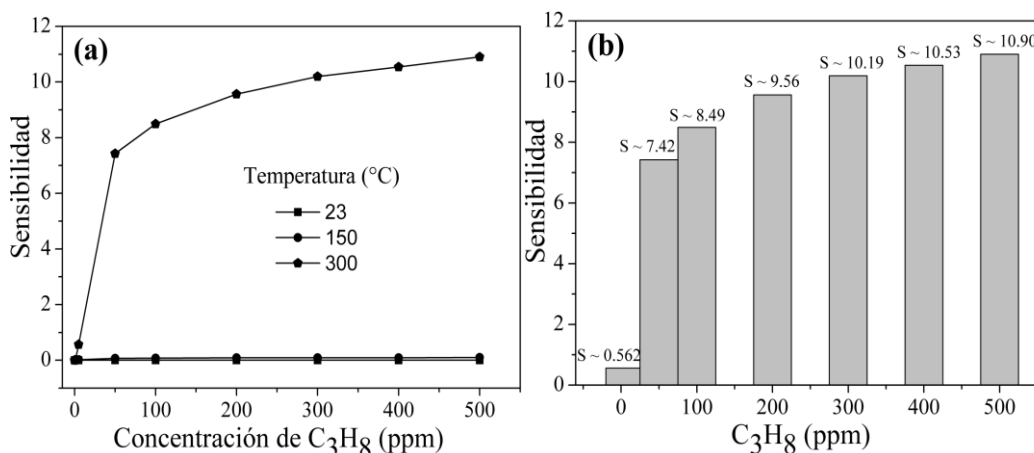


Fig. 4 Sensibilidad del óxido MgSb_2O_6 en función de: (a) concentración de C_3H_8 y (b) valores máximos de la magnitud de sensibilidad a 300°C en concentraciones de C_3H_8 .

El aumento de la magnitud de la sensibilidad del material es ocasionado por el incremento en el número de moléculas del gas que reaccionan con el oxígeno adsorbido, donando electrones a la superficie del material. Además, la respuesta del óxido es asociado al mecanismo de desorción de oxígeno a temperaturas moderadas (Rodríguez y col. 2017). A temperaturas mayores de 150°C las especies de oxígeno (O^- y O^{2-}) que se adsorben químicamente en el sensor son más reactivas que las especies que se adsorben a temperaturas menores de 150°C (O_2^-) (Chang y col. 1979). Esto significa que, al realizar las pruebas a 150°C , la energía térmica no es suficiente para producir las reacciones de desorción de oxígeno y por ende no se produce una respuesta eléctrica sin importar la concentración de gas. En cambio, cuando la temperatura es mayor a los 150°C (para este trabajo 300°C) se genera la formación de especies de oxígeno debido a la presencia del gas, esto produce un incremento en la interacción gas-sólido (Rodríguez y col. 2016), lo cual provoca un aumento en la sensibilidad del material.

Otro aspecto importante que se observa es que las nanoestructuras del MgSb_2O_6 presentan una mayor estabilidad térmica y un mejor desempeño en la detección del C_3H_8 en comparación con óxidos similares que han sido reportados en la literatura. Por ejemplo, para SnO_2 se reporta una máxima sensibilidad de ~ 0.4 y ~ 0.6 en concentraciones de 100 y 500 ppm de C_3H_8 a 300°C . Mientras que para el ZnO se reporta una sensibilidad de ~ 2.25 y ~ 5.8 en concentraciones de 300 ppm de C_3H_8 a la temperatura de 300°C (Gómez y col. 2014). En tanto,

para los óxidos con estructura tipo trirutilo tales como el CoSb_2O_6 se ha reportado en la literatura que presenta una máxima sensibilidad de ~ 4.8 en concentraciones de 300 ppm de C_3H_8 a una temperatura de 350°C y el ZnSb_2O_6 presenta una máxima sensibilidad de ~ 1.26 en la misma atmósfera a 250°C . Así, comparativamente, las nanoestructuras de MgSb_2O_6 estudiadas en este trabajo presentan una alta respuesta en concentraciones de C_3H_8 , ya que se registró una máxima sensibilidad de ~ 10.90 . Por lo tanto, pellets fabricados a base de los polvos del MgSb_2O_6 pueden ser excelentes candidatos para ser aplicados como detectores del gas C_3H_8 .

4. CONCLUSIÓN

La producción de biogás a partir de los residuos vegetales del Laboratorio de Nutrición del Centro Universitario de Tonalá es viable cuando los parámetros de tipo de biomasa, temperatura y relación sólido – líquido, son controlados en: biomasa con alto contenido de nitrógeno, 32°C , sin agitación y con un 40 % de biomasa base seca. El contenido de humedad debe ser tomado en cuenta antes de la fermentación por lo tanto es necesario un monitoreo de los residuos más comunes del Laboratorio de Nutrición para hacer estudios de escalabilidad y potencial energético.

REFERENCIAS

- [1] Magaña R., J. Luis; Torres R., Ernestina; Martínez G., Martín T.; Sandoval Juárez, Carmen; Hernández Cantero, Rosalía (2006) Producción de Biogás a Nivel Laboratorio Utilizando Estiércol de Cabras. Recuperado desde: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=41616204>
- [2] Nabarlatz, Debora-Alcida; Arenas-Beltrán, Ligia-Patricia; Herrera-Soracá, Diana-Milena; Niño-Bonilla, Diana-Andrea (2013) Biogas production by anaerobic digestion of wastewater from palm oil mill industry. Recuperado desde: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=46529147006>
- [3] Hary Sulisty, Siti Syamsiah, Dewi Astuti Herawati, Andang Arif Wibawa (2013) Biogas Production from Traditional Market Waste to Generate Renewable Energy. Recuperado desde: <http://ieeexplore.ieee.org/document/6357507/>
- [4] Dimitrios Komilis, Raquel Barrena, Rafaela Lora Grandó, Vasilía Vogiatzi, Antoni Sánchez, Xavier Font (2017) A state of the art literature review on anaerobic digestion of food waste: influential operating parameters on methane yield. Recuperado desde: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11157-017-9428-z>

* Correo autor: qsruiz@outlook.com