

OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS POR SÍNTESIS HIDROTHERMAL

MEMBRIVES, F.¹; SANTILLÁN, M. J.²; CLAVIJO, S.¹; MORENO S.²;
BERTANI, N.¹.

¹Departamento de Petroquímica y Mineralurgia FCAI, UNC, ²Departamento de Materiales, I. Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo.

Introducción

La síntesis de materiales nanoestructurados es un área de conocimiento de gran relevancia por su impacto científico y múltiples aplicaciones tecnológicas (ciencia de materiales, propiedades ópticas, nuevas espectroscopias, implantación iónica, microelectrónica y otras). Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbón por Iijima (S. Iijima, Nature 1991, 354-356), muchas investigaciones han conducido al desarrollo de materiales tubulares a nanoescala con novedosas propiedades que son relevantes para la industria de la nanoelectrónica.

Además de los nanotubos de carbono, se han sintetizado con éxito nanotubos de BN (nitruro puro de boro) (Chopra et al., 1995), BxCyNz (Weng-Sieh et al., 1995), WS₂ (Tenne et al., 1992), MoS₂ (Feldman et al., 1995), WxMoyCzS2 (Hsu et al., 2000), VOx (Niederberger et al., 2000) y TiO₂ (Kasuga et al., 1998, 1999). Entre estos materiales, los cristales de TiO₂ han atraído particular atención debido a sus excelentes propiedades fotocatalíticas (Fukushima & Honda, 1972), y otras aplicaciones potenciales en purificación del medioambiente, descomposición de ácido carbónico y generación de gas hidrógeno.

Los nanotubos de titanio pueden ser obtenidos a partir de diversos métodos, por ejemplo por replicación, utilizando como molde una placa de alúmina porosa sobre la cual se coloca el reactivo que contiene TiO₂. Sobre la placa que actúa como molde se forman los nanotubos cuyo tamaño de poro puede ser controlado por métodos químicos. (Hoyer, P. *Langmuir* **1996**, *12*, 141.)

En este trabajo realizamos la síntesis de nanotubos de dióxido de titanio a partir del uso de métodos químicos. Cuando el dióxido de titanio es tratado con una solución acuosa 5 a 10 M de NaOH por tiempos mayores a 20 horas y empleando temperaturas comprendidas entre 110 – 160 ° C; luego de un tratamiento de lavado que incluye el uso de HCl (d), se pueden obtener configuraciones de nanotubos cuyo diámetro es mayor a 8 nm y menor de 100 nm. (T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* 1998)

Objetivos

- Preparar soluciones o mezclas químicas a partir de las cuales, mediante los procedimientos adecuados se puedan obtener nanoestructuras.
- Obtener por rutas hidrotermales nanotubos y nanorods de dióxido de titanio.

METODOLOGÍA

Como técnicas de síntesis de nanoestructuras de dióxido de titanio se emplearon las técnicas hidrotermales por reflujo que implican el uso de un sistema de agitación y calefacción de una solución que contiene TiO_2 disuelto en hidróxido de sodio acuoso altamente concentrado. Se utilizaron temperaturas comprendidas entre $110\text{ }^\circ\text{C}$ y $160\text{ }^\circ\text{C}$, agitación magnética y tiempos de síntesis que variaban entre 24 y 48 horas.

Materiales de Partida:

Se trabajó con una suspensión de dióxido de titanio (en su configuración tetragonal: rutilo) en NaOH 10 M. Se prepararon 100 ml por cada muestra, de la siguiente forma:

- Polvo de TiO_2 : 0,1 g
- NaOH 10 M: 100 ml

Se emplearon como soluciones para lavar los polvos obtenidos, luego del proceso: Agua destilada, solución de HCl 0,1 M, solución de H_2SO_4 0,1 M.

Equipo de reflujo

Se efectúa acoplando a la boca (o a una de las bocas) del [matraz](#) que contiene la reacción un refrigerante de reflujo. A medida que se procede a la calefacción del matraz, la temperatura aumenta evaporando parte del [disolvente](#). Los vapores del mismo ascienden por el cuello del matraz hasta el refrigerante, donde se condensa (por acción del agua fría que circula por la camisa exterior) volviendo de nuevo al matraz. Esto establece un reflujo continuo de disolvente que mantiene el volumen de la reacción constante.

Consideraciones

Estrictamente, el proceso continuo de evaporación y condensación de disolvente en el refrigerante que se establece en el dispositivo experimental, es el reflujo.

La mayor parte de las reacciones que requieren calentamiento se llevan a cabo a reflujo, es decir, a la temperatura de ebullición normal del disolvente (realmente, la temperatura de una mezcla a reflujo es ligeramente superior al punto de ebullición del disolvente).

Para garantizar el enfriamiento óptimo del refrigerante, el agua debe entrar por la toma inferior y salir por la superior con un flujo moderado y continuo, manteniéndose en todo momento la camisa del refrigerante llena de agua.

El reflujo es la forma de evitar la pérdida de disolvente por evaporación: nunca debe calentarse una reacción en matraz cerrado, ya que las sobrepresiones pueden hacerlo estallar.

Observación mediante microscopía SEM

Debido a que en la sede (Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria) donde se desarrolló el trabajo de investigación no se cuenta con un microscopio SEM el codirector de este proyecto, el Dr. Sergio M. Moreno analizó las muestras obtenidas en un microscopio SEM, propiedad del Instituto Balseiro, cuyas características se citan a continuación:

Caracterización estructural mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

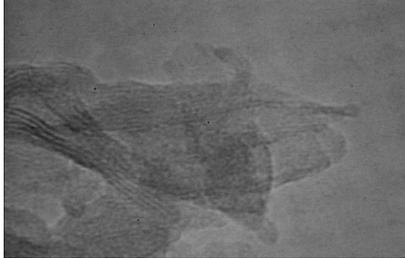
Para el estudio estructural del polvo obtenido por reflujo, se utilizó un microscopio electrónico de barrido Phillips 515 con un equipo EDAX Génesis 2000. El EDAX permite realizar el análisis dispersivo en energía (EDS) y así obtener rápidamente un espectro de las intensidades integradas de los rayos X emitidos por la muestra. Este tipo de detector separa los rayos X según su energía identificando de esta manera los elementos químicos presentes y permitiendo determinar la composición química de la muestra. La captura de las imágenes se realiza de forma digital. El procesamiento de las imágenes obtenidas, se realizó utilizando el software Digital Micrograph (Gatán), el cual permitió optimizar la calidad de las mismas como también la determinación de los espesores y el tamaño promedio de las fisuras tomando en la micrografía 10 medidas en forma aleatoria en todo el recubrimiento.

Procedimiento para realizar la síntesis de nanotubos

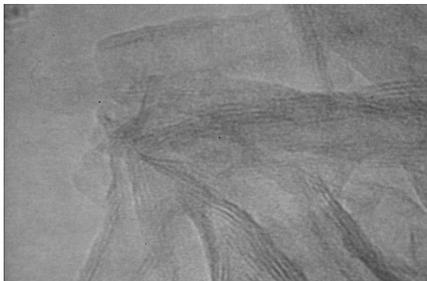
A diferencia del procedimiento para la síntesis de nanotubos de dióxido de titanio propuesta por la sociedad de catálisis de Japón, hemos centrado el estudio de las propiedades a seguir en el valor de pH que adquiere la solución de lavado, luego de que se ha realizado la síntesis en el equipo de reflujo

1. Resultados

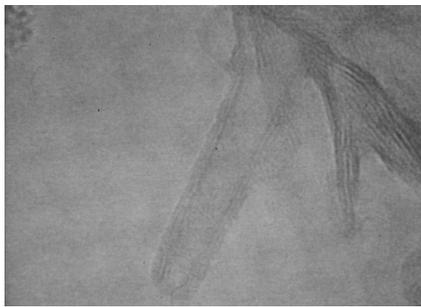
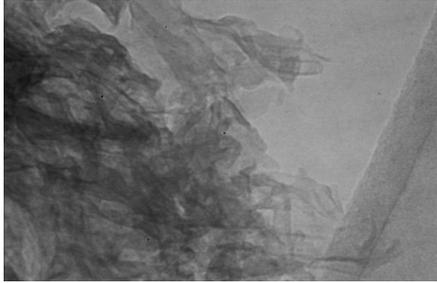
La siguiente es una micrografía SEM de la muestra N° 1 vista en una resolución de 20 μm . En ella no se puede observar de forma apreciable la formación de nanotubos.



A continuación podemos observar la micrografía correspondiente a la muestra N° 3:



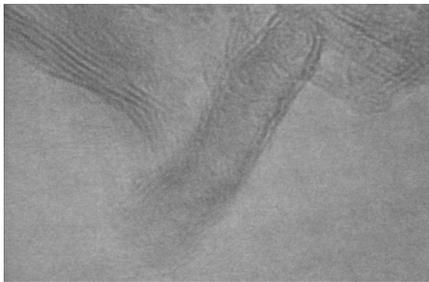
En el caso de la muestra tres se pueden apreciar en esta resolución la formación más clara de nanotubos, cuando la resolución se aumenta a 100 nm, el aspecto de los nanotubos de dióxido de titanio en su forma anatasa, es el siguiente:



La muestra N° 4 muestra la siguiente imagen al microscopio:

En el caso de la muestra N° 4 se observa menor formación de nanotubos de dióxido de titanio que en el caso anterior.

En la muestra N° 6 no se observa una formación clara de la nanoestructura, debido probablemente a problemas con el lavado de las muestras o con que no se alcanzaron mayores temperaturas de síntesis:



El proceso de formación de los nanotubos puede ser explicado de la siguiente forma:

Cuando la materia prima es tratada con la solución NaOH acuosa durante un proceso que dura de 20-48 horas, algunas de las uniones $Ti-O-Ti$ son rotas, y se forman uniones $Ti-O-Na$ y $Ti-OH$. Cuando el material luego de haber pasado por el tratamiento a través de reflujo, es lavado con la solución acuosa de HCL y agua destilada, las uniones $Ti-O-Na$ y $Ti-OH$, reaccionan con el ácido y el agua para

formar nuevas uniones Ti--O--Ti. En esta etapa, la fase metastable anatasa comienza formarse fácilmente a baja temperatura.

Así, la fase de anatasa es constituida por una reacción química suave. Basados en los resultados de SEM y datos bibliográficos, encontramos que los nanotubos de titania fueron formados en la etapa del tratamiento ácido después del tratamiento de álcali. Los diámetros interiores y externos del nanotubos eran aproximadamente 5 nm y 8 nm,

El mecanismo para la formación de cristales aculeiformes y tubos no es aún claro. En la literatura se propone la siguiente hipótesis:

En la solución inicial de NaOH 10 M al que se ha agregado TiO_2 existen numerosas uniones Ti--O--Na sobre la superficie del TiO_2 y se mantiene el equilibrio de carga salvo para cargas residuales microscópicas. Para evitar la repulsión electrostática de la carga residual, se forma una estructura en la cual las partes cargadas se localizan lo más alejadas que se puede. Cuando las muestras son tratadas con solución de HCl 0,1 M las cargas inmediatamente desaparecen, y por lo tanto la repulsión electrostática también desaparece.

Se forman entonces partículas granulares. Por otra parte, cuando las muestras son tratadas con el agua destilada, las cargas desaparecen gradualmente; la unión de Ti--O--Na es convertida en una unión de Ti--OH con un área residual cargada. La unión de Ti--OH puede formar una hoja, que está contenida en la estructura de tubo.

Además, ya que las uniones de Ti--O--Ti o las uniones puente de hidrógeno Ti--O...H--O--Ti son generadas por la deshidratación de uniones de Ti--OH por la solución de HCl, la distancia de unión de un átomo de Ti al siguiente átomo de Ti disminuye, causando el plegado de las hojas. Durante este proceso, una repulsión leve, residual electrostática, debido a las uniones de Ti--O--Na, puede conducir a la conexión entre los finales de las hojas y así formar una estructura de tubo. [T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Langmuir 1998, 14, 3160.]

Por ello es tan importante extremar cuidados en el proceso de lavado posterior al tratamiento a temperatura elevada. En las siguientes micrografías extraídas del trabajo de Tomoko Kasuga,* Masayoshi Hiramatsu, Akihiko Hoson, Toru Sekino, and Koichi Niihara Adv. Mater. 1999, 11, No. 15, podemos observar en la figura 2, una muestra de TiO_2 tratada mediante reflujo durante 24 horas con NaOH a una temperatura de 150 ° C pero sin el empleo de agua destilada. Como podemos ver no se observa la formación de nanotubos

Conclusiones

Mediante una mezcla de solución acuosa de NaOH 10 M y 0,1 g de TiO_2 tratados durante más de 20 horas mediante un sistema de reflujo, a 150 ° C de temperatura, y aplicando agitación magnética; fue posible obtener un precipitado que fue filtrado al vacío y lavado con solución acuosa de HCl 0,1 M y agua destilada hasta que el agua de filtrado llegó a tener un pH de 7. La observación mediante un microscopio SEM del material filtrado y lavado mostró la presencia en la muestra de nanotubos de dióxido de titanio en la fase anatasa.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Bahnemann, D. Bockelmann, R. Goslich, Sol. Energy Mater. 24 (1991) 564.
- [2] Dong-Seok Seoa, Jong-Kook Leea,*, Hwan Kimba Department of Materials Engineering, Chosun University, Development of Intelligent Materials & Its Application, Journal of Crystal Growth 229 (2001) 428–432
- [3] H. Wang, C. T. Yip, K. Y. Cheung, A. B. Djurišić, a_ and M. H. Xie *Department of Physics, The University of Hong Kong, Pokfulam Road, Hong Kong* Y. H. Leung and W. K. Chan
Department of Chemistry, The University of Hong Kong, Pokfulam Road, Hong Kong
APPLIED PHYSICS LETTERS **89**, 023508 _2006_
- [4] Hoyer, P. *Langmuir* **1996**, 12, 141
- [5] S. Iijima, Nature 1991, 354-356