

NANOESTRUCTURAS MESOPOROSAS 1D DE TiO₂ OBTENIDAS POR EL MÉTODO HIDROTHERMAL

Julieta Cabrera*, Alcides López^{1,2}, Ricardo Vílchez¹, Hugo Alarcón¹ y Juan Rodríguez¹

RESUMEN

Estructuras unidimensionales (1D) mesoporosas tipo nanotubos/nanobarras de TiO₂ fueron sintetizadas por el método hidrotermal en medio alcalino, empleando como material de inicio nanopartículas de TiO₂ obtenidas por el proceso Sol Gel (SG-TiO₂). Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido por Emisión de Campo (MEB-EC) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET-AR) mostraron la formación de nanoestructuras tipo tubo de 8 nm de diámetro y tamaños mayores a 400 nm de largo luego del tratamiento hidrotermal de 18 y 24 horas; éstas nanoestructuras se conservaron luego del proceso de intercambio iónico con ácido clorhídrico (HCl). Luego de la calcinación, se convirtieron a estructuras tipo barras de TiO₂ anatasa como lo muestran los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X (DRX). La conversión de nanopartículas a nanotubos y posteriormente a estructuras tipo barras fue también confirmada por la variación en el área superficial BET de alrededor de 201, a 269 y 97 m²/g, respectivamente. Las isothermas de adsorción-desorción revelaron curvas de histéresis típicas de materiales mesoporosos. Estas cualidades resultan atractivas en aplicaciones tales como remoción de contaminantes en agua.

Palabras clave: Área superficial BET, mesoporoso, método hidrotermal, nanoestructuras 1D de TiO₂.

MESOPOROUS 1D TiO₂ NANOSTRUCTURES OBTAINED BY THE HYDROTHERMAL METHOD

ABSTRACT

Mesoporous one dimensional nanostructures (1D) such as nanotubes/nanorods of TiO₂ were synthesized by alkaline hydrothermal treatment of TiO₂ nanoparticles obtained by Sol Gel process (SG-TiO₂). The electronic microscopy images revealed the nanotubes formation of approximately 8 nm in diameter and more than around 400 nm long after hydrothermal treatment of 18 h and 24 h. These tube-like structures were maintained after acid treatment but after annealing at 400 °C during 2 hours these turn into rod-like structures of crystalline TiO₂ corresponding to anatase phase as revealed the diffraction patterns obtained by X-Ray Diffraction (XRD). The conversion of nanoparticles into nanotubes and afterward into rod-like shape was also confirmed by the variations in the BET surface area from 201, 269 and 97 m²/g around, respectively. The adsorption-desorption isotherms also revealed hysteresis loop typical of mesoporous materials. These qualities are attractive to use these materials for the treatment of pollutants in water, for example.

Key words: BET surface area, hydrothermal method, mesoporous 1D TiO₂ nanostructures.

¹ U Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú

* julietacs@gmail.com

² Instituto Peruano de Energía Nuclear; Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, nanoestructuras unidimensionales (1D) tales como nanotubos, nanobarras, nanohilos y nanocintas de materiales inorgánicos han atraído gran atención debido a que podrían ofrecer una mayor área superficial en comparación a las nanopartículas.¹ En este sentido, las nanoestructuras a base de TiO₂ son unos de los materiales inorgánicos más ampliamente estudiados debido a que poseen un elevado poder de oxidación, un ancho de banda relativamente pequeño (3,2 eV), además de ser biológica y químicamente inertes y poseer buena estabilidad frente a la corrosión óptica y química; por ello vienen siendo ampliamente estudiados en aplicaciones como fotocatalisis,^{1,2} celdas solares,^{2,3} desnaturalización del agua,⁴ entre otros.⁵ Estas aplicaciones podrían ser potenciadas si además de contar con un material con elevada área superficial éste presenta características mesoporosas ya que se tendría un elevada área superficial en una estructura continua en lugar de partículas discretas.⁶ Diferentes métodos se han desarrollado para obtener nanoestructuras 1D basadas en TiO₂, tales como métodos asistidos con plantillas,⁷ oxidación anódica electroquímica⁸ y tratamiento hidrotermal.^{2,9} De éstos, el tratamiento hidrotermal de partículas de TiO₂ en soluciones alcalinas es una de las técnicas más simples para producir estructuras 1D, ya que es un proceso de química húmeda simple, favorable para reacciones a gran escala y producción de materiales con bajo costo, comparado con otros métodos, como los métodos asistidos con plantillas.³

En este trabajo se reporta la síntesis de nanoestructuras 1D, tales como nanotubos de titanatos y nanobarras de TiO₂ anatasa, por el método hidrotermal con NaOH usando como material de inicio nanopartículas obtenidas por el método Sol Gel (SG NP) a partir de isopropóxido de titanio. Las nanoestructuras obtenidas fueron caracterizadas por MEB-EC, MET-AR, DRX. Las propiedades texturales, volumen de poro, tamaño de poro y área superficial BET, se han estudiado a través de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Considerando que los nanotubos de titanatos obtenidos por el método hidrotermal poseen propiedades de intercambio iónico y también se caracterizan por una elevada área superficial y volumen de poro, ellos pueden ofrecer un ambiente especial para la adsorción de cationes presentes en colorantes básicos, a través del mecanismo de intercambio iónico. Por lo tanto, puede ser una importante tarea examinar las potenciales aplicaciones de estos nanotubos en aplicaciones medioambientales¹⁰.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

El isopropóxido de titanio, NaOH y HCl, de grado analítico, fueron proveídos por Merck. Agua ultrapura se utilizó para la síntesis del coloide de TiO₂ y para el lavado de las nanoestructuras, obtenidas luego del proceso hidrotermal, se utilizó agua destilada. Todos los reactivos fueron usados tal como se recibieron, sin ninguna purificación posterior.

Síntesis de nanopartículas de TiO₂ por el método Sol Gel.

En la síntesis de nanopartículas a partir del método Sol-Gel, se obtuvo una solución coloidal añadiendo lentamente gotas de isopropóxido de titanio a otra solución ácida (HCl 0,1 M) agitada vigorosamente a temperatura ambiente. La suspensión resultante fue calentada a 70° C por 2 h para peptizar los agregados de partículas y obtener las nanopartículas; el coloide resultante fue llevado a un tratamiento hidrotermal en un envase de teflón y autoclave de acero inoxidable a 220° C por 12 h. Luego de ello, se obtuvo una solución transparente sobrenadante y un precipitado blanco. El precipitado blanco fue lavado y posteriormente secado a 80 °C en una estufa.

Síntesis de las nanoestructuras 1D por el método hidrotermal

Los nanotubos/nanobarras fueron sintetizados por el método hidrotermal; se utilizó 1 g de polvos de TiO_2 en una solución 10 M de NaOH a 130°C por 18 h y 24 h. Luego del tratamiento hidrotermal se obtuvo un precipitado blanco el cual fue filtrado y lavado con agua hasta neutralidad, posteriormente se lavó con una solución de HCl para promover el intercambio iónico de Na^+ y H^+ y luego nuevamente lavado hasta neutralidad. Finalmente la muestra fue calcinada a 400°C por 2 h.

Caracterización de las nanoestructuras

Las nanoestructuras obtenidas fueron caracterizadas por difracción de Rayos-X (DRX) en un difractorímetro Rigaku usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). La morfología fue estudiada por Microscopía Electrónica de Barrido por Emisión de Campo (MEB-EC, con un microscopio FE-SEM SUPRA 40 Carl Zeiss, operando a 5 keV) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET-AR, empleando un equipo JEOL JEM-2010F operando a 200 keV). Las muestras para MET-AR fueron preparadas dispersando una pequeña cantidad de la muestra en etanol con ayuda de un baño ultrasónico para luego colocar pequeñas gotas de esta dispersión sobre una rejilla de cobre cubierta con carbón para mejorar la conducción de los electrones. El área superficial específica fue calculado por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), mientras que la distribución de tamaño de poros, volumen y tamaño de poro fueron obtenidos usando el modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH) a partir del análisis de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 en un equipo Micromeritics GEMINI VII modelo 2390t .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra la imagen obtenida por MEB-EC de las nanopartículas mesoporosas de TiO_2 obtenidas por el método Sol Gel (SG- TiO_2). Luego del tratamiento hidrotérmico, las partículas esféricas del material de inicio se tornaron en estructuras unidimensionales (1D) como lo muestran las imágenes en la figura 2. Los análisis obtenidos por MET-AR revelaron que éstas corresponden a estructuras tipo tubo cuyos diámetros externos están alrededor de 8 nm. Así mismo, se observa que estas nanoestructuras 1D conservan su forma tubular luego del proceso de intercambio iónico con HCl; sin embargo, luego de la calcinación a 400°C por 2 horas, las muestras se tornaron en estructuras tipo barra, independientemente del tiempo de tratamiento hidrotermal de 18 h y 24 h, cuya fase correspondería a TiO_2 anatasa al observarse las distancias interplanares correspondientes a los planos (101). Es preciso señalar que a fin de tratar de conservar la estructura tipo tubo, se calcinó a 300°C la muestra tratada hidrotérmicamente a 24 h. Sin embargo, como muestra la imagen MET en la figura 2i, las estructuras tipo tubo colapsaron dando lugar a estructuras tipo barra. Esto, como también sugieren otros autores, podría deberse a la remoción completa de los iones sodio en el proceso de intercambio, lo cual ocasiona la disminución del espaciado inter laminar de los titanatos promoviendo el cambio de estructuras tipo tubos hacia estructuras tipo barras,

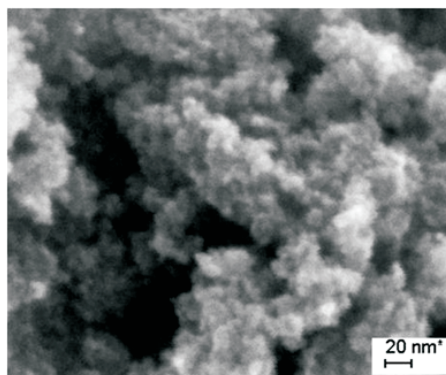


Figura 1. Imagen MEB-EC de las nanopartículas mesoporosas de TiO₂ obtenidas por el método Sol Gel.

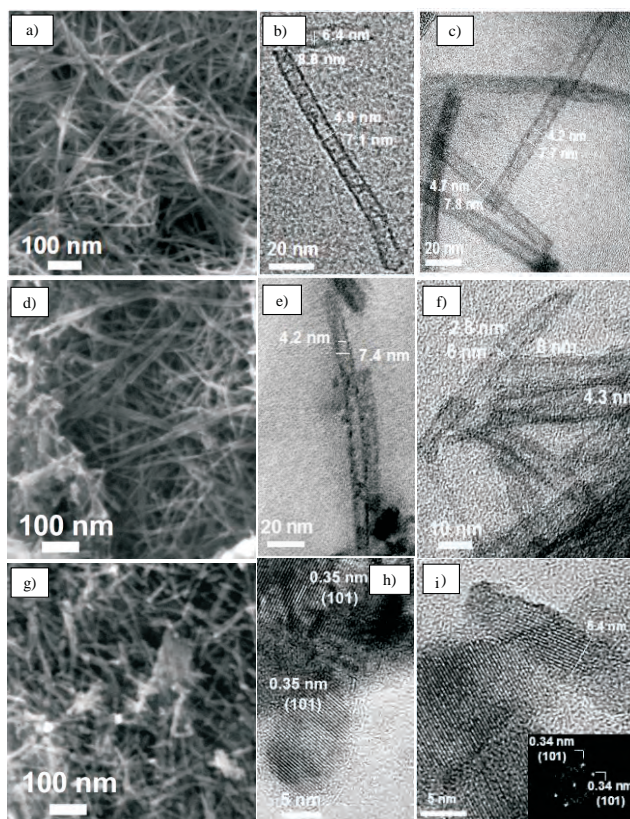


Figura 2. Imágenes MEB-EC y MET-AR de las nanoestructuras 1D obtenidas con 18 h (izquierda y centro) y 24 h (derecha), (a, b y c: muestras luego del tratamiento hidrotermal; d, e y f: muestras luego del intercambio iónico con HCl y g, h, i: muestras calcinadas)

Al igual que con microscopía electrónica, en los resultados obtenidos por DRX no se observan diferencias significativas entre las muestras sintetizadas con 18 y 24 h. La figura 3 muestra los patrones de difracción de las nanopartículas de TiO_2 obtenidas por sol gel y de los productos obtenidos luego del tratamiento hidrotérmico a 24 h. El patrón DRX de las nanopartículas muestra que éstas corresponden a TiO_2 anatasa y una pequeña porción de brokita ya que se observa uno de sus picos de reflexión característico alrededor de $30,8^\circ$ correspondiente a la reflexión de los planos (121). Luego del tratamiento hidrotérmico se observan reflexiones de picos a $9,8$; $24,5$; $28,4$ y $48,3$ grados 2θ . Estos picos han sido asignados para la difracción de titanatos de sodio con fórmula química $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 3, 6, 9$).^{11,12} De acuerdo a la data JCPDS N° 31-1329 y 33-1293 podríamos describir éstos como una mezcla de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$, designados de forma general como titanatos de sodio.^{12,13} Luego del tratamiento de intercambio iónico con HCl, los picos alrededor de $9,8^\circ$ y $28,4^\circ$ (correspondientes al espaciamiento interlamina de los titanatos) son prácticamente insignificantes; esto indicaría la completa remoción de los iones sodio, con lo cual el patrón de difracción correspondería ahora al titanato de hidrógeno ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$). Luego de la calcinación únicamente se observa la presencia de la fase cristalina anatasa; los picos bien definidos alrededor de $25,3^\circ$; $37,8^\circ$; $48,0^\circ$ 2θ son característicos de los planos (101), (004) y (200), respectivamente, de anatasa cristalina de TiO_2 . Analizando el ancho de pico a la mitad de la reflexión máxima de acuerdo a la ecuación de Scherrer en la dirección del plano (101) en la figura 3, el tamaño de la cristalita fue alrededor de 5 nm y 16 nm, para las semillas de TiO_2 obtenido por Sol Gel y las estructuras tipo barra, respectivamente. Este resultado muestra que el tamaño de la cristalita aumenta cuando se forma la estructura tipo barra.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (figura 4a) muestran el comportamiento mesoporoso de las muestras al observarse curvas de Tipo IV con histéresis. Asimismo, la isoterma de adsorción no presenta una meseta verdaderamente horizontal a presión relativa mayor a 0,1 y la pendiente observada es asociada con el llenado de mesoporos (poro entre 2 y 50 nm). De acuerdo a la clasificación de la IUPAC,¹⁴ el circuito de histéresis para las nanopartículas de TiO_2 (SG- TiO_2) serían del tipo H2, la cual está asociada a la presencia de poros desordenados (poros con forma "ink bottle"); mientras que las nanoestructuras 1D muestran histéresis más parecidas al tipo H3 asociadas a agregados de partículas tipo láminas (poros con forma de grietas). La figura 4b muestra las curvas de distribución de tamaño de poros de la muestra obtenida con 24 h de tratamiento hidrotérmico y su producto luego de calcinación a 400°C por 2 h (los resultados a 18 h no se muestran pero fueron muy similares). Dichas curvas fueron calculadas a partir de la isoterma de sorción con el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). En ésta podemos ver que los poros correspondientes a la muestra SG- TiO_2 están centrados en un solo punto alrededor de 5 nm. Sin embargo, luego del tratamiento hidrotérmico, la distribución de tamaños de poro se centra en tres puntos, alrededor de 3 nm, 9 nm y 11 nm. Luego de la calcinación únicamente se observa poros alrededor de 3 nm y 10 nm; la desaparición de los poros alrededor de 9 y 11 nm, observados para las estructuras tipo tubos, podría deberse a la formación de las nanobarras. Algunos autores sugieren que los poros más pequeños corresponderían a los diámetros internos de los nanotubos mientras que los poros más grandes podrían atribuirse a los espacios que resultan en la agregación de las nanoestructuras 1D.

Los parámetros texturales así como morfológicos se resumen en la tabla 1; el área superficial BET de los nanotubos obtenidos a 18 h fue de $269\text{ m}^2/\text{g}$. En contraste, el de las nanopartículas de TiO_2 fue aproximadamente $201\text{ m}^2/\text{g}$. Luego del proceso de calcinación el área superficial

BET disminuye drásticamente hasta 97 m²/g; este resultado concuerda con la transformación morfológica observada por MET-AR. Los valores mostrados de volumen y tamaño de poro se obtuvieron de la isoterma de adsorción a partir del método BJH. Como reportamos en un trabajo anterior, estos resultados sugieren que la conversión de partículas hacia nanobarras ocurre por un proceso de disolución-precipitación que involucra la transformación de TiO₂ a titanato de sodio, seguido de intercambio iónico para producir el titanato ácido y, finalmente, cristalización a anatasa luego del proceso de calcinación. La estructura cristalina evoluciona a través de todos estos pasos, dando compuestos más cristalinos con menor área superficial.

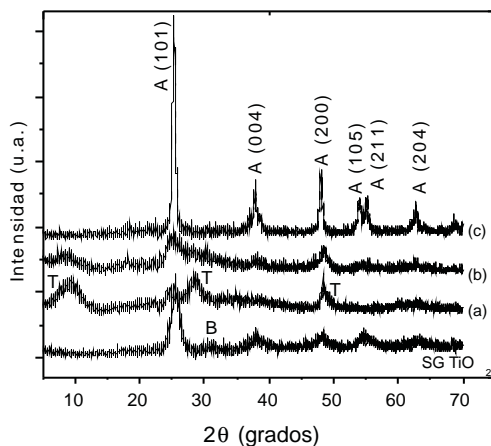


Figura 3. Patrones DRX de las nanopartículas obtenida por sol-gel, (a) muestra luego de 24 h de tratamiento hidrotérmico, (b) con posterior tratamiento de intercambio iónico con HCl y (c) calcinada a 400 °C (A=anatasa, B= brookita T=titanatos).

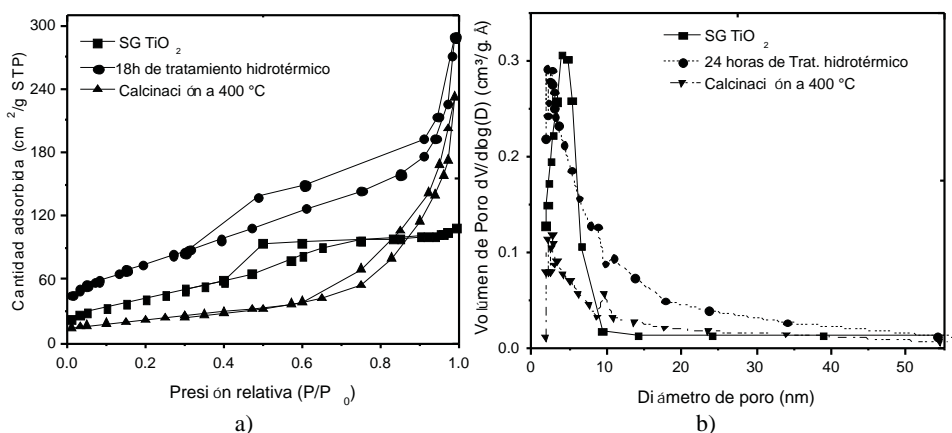


Figura 4. Isothermas sorción de N₂ (a) para las muestras obtenidas con 18 h de tratamiento hidrotermal y (b) distribución de tamaño de poros (BJH) para la muestra obtenida con 24 h de tratamiento hidrotermal.

Tabla 1. Propiedades de las muestras obtenidas.

Muestra	S _{BET} , m ² /g	V _{poro} , cm ³ /g	Tamaño de poro, nm	Fase (DRX)	Tamaño de cristalito, nm ^a	Forma (MEB/MET)
SG TiO ₂	201,53	0,16	3,79	A, B	5,4	Nanopartículas
Luego de 18 h de tratamiento hidrotérmico	269,07	0,44	6,42	T	-	Nanotubos
Después de calcinción a 400 °C	97,36	0,43	13,77	A	16	Nanobarras

^a Calculado usando la ecuación de Scherrer A=anatasa B=brookita T=Titanatos

CONCLUSIONES

Se ha sintetizado nanoestructuras 1D tipo tubo y barra con elevada área superficial y características mesoporosas. La conversión de partículas hacia nanobarras ocurriría por un proceso de disolución-precipitación que involucra la transformación de TiO₂ a titanato de sodio, seguido de un intercambio iónico para producir el titanato ácido y, finalmente, la cristalización a anatasa luego del proceso de calcinación. La estructura cristalina evoluciona a través de todos estos pasos dando compuestos más cristalinos con menor área superficial. Dado que las estructuras 1D tipo tubo conservan su forma luego del proceso de intercambio iónico y además, preservan su elevada área superficial, esto acompañado de sus características mesoporosas, podrían aprovecharse en aplicaciones como adsorbentes de moléculas contaminantes, por ejemplo en aguas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue parcialmente financiado por el Programa de Ciencia y Tecnología de Perú contrato N° 58-2010-FINCYT-BDN, contrato N°140-FINCYT-IB-2013 y el Programa de la Alianza del Pacífico periodo 2013-2 a través de la Secretaría de Relaciones Exteriores de México. Los autores también agradecen a los Dres. Roberto Candal y Dwight Acosta por sus valiosos aportes en los análisis por microscopía electrónica.

REFERENCIAS

1. Yamin Y, Keller N, Keller V. WO₃-modified TiO₂ nanotubes for photocatalytic elimination of methylethylketone under UVA and solar light irradiation. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2012;245:43–57.
2. Pavasupree S, Ngamsinlapasathian S, Nakajima M, Suzuki Y, Yoshikawa S. Synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of nanorods/nanoparticles TiO₂ with mesoporous structure. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2006;184(1-2):163–169.
3. Adachi M, Murata Y, Okada I, Yoshikawa S. Formation of Titania Nanotubes and Applications for Dye-Sensitized Solar Cells. *J Electrochem Soc.* 2003;150(8):G488.

4. Cowan A, Tang J, Leng W. Water splitting by nanocrystalline TiO₂ in a complete photoelectrochemical cell exhibits efficiencies limited by charge recombination. *J. Phys.* 2010;4208–4214.
5. Ren Y, Liu Z, Pourpoint F, Armstrong A R, Grey CP, Bruce PG. Nanoparticulate TiO₂(B): an anode for lithium-ion batteries. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2012;51(9):2164–7.
6. Andersson M, Birkedal H, Franklin NR, et al. Ag/AgCl-Loaded Ordered Mesoporous Anatase for Photocatalysis. *Chem Mater.* 2005;17(6):1409–1415.
7. Maiyalagan T, Viswanathan B, Varadaraju U V. Fabrication and characterization of uniform TiO₂ nanotube arrays by sol-gel template method. *Bull Mater.* 2006;29(7):705–708.
8. Neupane MP, Park IS, Bae TS, Yi HK, Watari F, Lee MH. Synthesis and Morphology of TiO₂ Nanotubes by Anodic Oxidation Using Surfactant Based Fluorinated Electrolyte. *J Electrochem Soc.* 2011;158(8):C242. doi:10.1149/1.3598164.
9. Thennarasu S, Rajasekar K, Balkis Ameen K. Hydrothermal temperature as a morphological control factor: Preparation, characterization and photocatalytic activity of titanate nanotubes and nanoribbons. *J Mol Struct.* 2013;1049:446–457.
10. Lee C-K, Wang C-C, Juang L-C, Lyu M-D, Hung S-H, Liu S-S. Effects of sodium content on the microstructures and basic dye cation exchange of titanate nanotubes. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2008;317(1-3):164–173.
11. Li G, Zhang L, Fang M. Facile Fabrication of Sodium Titanate Nanostructures Using Metatitanic Acid (TiO · HO) and Its Adsorption Property. *J Nanomater.* 2012;2012:1–5.
12. Qamar M, Yoon CR, Oh HJ, et al. Effect of post treatments on the structure and thermal stability of titanate nanotubes. *Nanotechnology.* 2006;17(24):5922–5929.
13. Chen Q, Zhou W, Du GH, Peng L-M. Trititanate Nanotubes Made via a Single Alkali Treatment. *Adv Mater.* 2002;14(17):1208–1211.
14. Sing K. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl Chem.* 1985;57(4):603–619.
15. Cabrera J, Alarcón H, López A, Candal R, Acosta D, Rodríguez J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of 1D TiO₂ nanostructures. *Water Sci Technol.* 2014;70(6):972–9.