

CORE-SHELL DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO/ORO MEDIANTE SINTESIS QUÍMICA

Juan Manuel Padilla Flores

Universidad Tecnológica del Centro de
Veracruz, Nanotechnology department.
Cuitláhuac, Veracruz. México
<http://orcid.org/0000-0002-9038-2959>

Solano Ruiz Esaú

Universidad Tecnológica del Centro de
Veracruz, Nanotechnology department.
Cuitláhuac, Veracruz. México
<http://orcid.org/0000-0002-9133-8044>

Octavio Maldonado Saavedra

Universidad Tecnológica del Centro de
Veracruz, Nanotechnology department.
Cuitláhuac, Veracruz. México
<http://orcid.org/0000-0002-0851-4239>

All content in this magazine is
licensed under a Creative Com-
mons Attribution License. Attri-
bution-Non-Commercial-Non-
Derivatives 4.0 International (CC
BY-NC-ND 4.0).



Resumen: Se busca llevar a cabo la síntesis de un compuesto de TiO_2/Au con propiedades mejoradas de respuesta a la luz visible para su aplicación en foto reducción de contaminantes orgánicos. La utilización del oro en este sentido podría ayudar a mejorar la conducción de electrones, acelerar la separación de electrones y reducir la velocidad de recombinación de electrones y huecos, así como también aumentar la absorción de luz en la región de luz visible, para un fotocatalizador basado en TiO_2/Au . Siendo los resultados actualmente la obtención de nanopartículas de TiO_2 en alcohol y agua en fase anatasa y rutilo con tamaños de partícula comprendidos entre 100-800 nm. Así como también la obtención de nanopartículas de oro mediante la síntesis por reacción química, en la que se presentaron tamaños de entre 4-16 nm, en la caracterización se logró observar la banda de absorción característica del oro en 520 nm. Las microesferas, las nanopartículas y el compuesto tipo core-shell fueron caracterizados mediante espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis), Infrarrojo (FTIR), dispersión de rayos X (ESD), al igual que por microscopia electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), donde se puede observar con claridad la interacción superficial de las microesferas de titanio que van de los 100 a los 800 nm que están siendo recubiertas con nanopartículas de oro que van de los 4 a los 16 nanómetros.

Palabras clave: Core-shell, nanopartículas, microesferas de óxido de titanio, Espectroscopia

INTRODUCCIÓN

Las microesferas de óxido de titanio, se usan en sistemas de descontaminación solar de agua, en la industria cosmética, tal como los bloqueadores y diversas cremas y maquillajes entre otros, en alimentos, en sistemas de limpieza del medio ambiente,

con capacidad para eliminar agentes contaminantes presentes en el medio ambiente, en sistema de la salud y diversos dispositivos electrónicos, entre otros.

El oro a generado un gran interés en años reciente debido a sus actividades catalíticas. La actividad del oro es elevada significativamente cuando las partículas se encuentran dispersas en los óxidos metálicos siendo el óxido de titanio uno de los más utilizados. Al momento de depositar las nanopartículas de metales nobles sobre la superficie del óxido de titanio existe un aumento en la reacción de foto degradación.

Las nanoestructuras de núcleo y cubierta poseen excelentes propiedades químicas y físicas en comparación de sus contrapartes de un solo componente. Por lo tanto son ampliamente usados en óptica, biomedicina, conversión y almacenamiento de energía, etc. Las estructuras core-shell pueden definirse ampliamente como una combinación de un núcleo (material interior) y una cubierta (material de la capa exterior).

MATERIALES Y MÉTODOS

Las microesferas son obtenidas por el método de Stöber (sol-gel) modificado en medio básico, se parte de la agregar una solución de terbutóxido de titanio en 36.55 mL de etanol anhidro, se agregan 0.85 mL de agua desionizada y se mantiene en agitación por otros 15 minutos posteriormente se agregan 1.62 mL de hidróxido de amonio al 25 % y se mantiene en agitación por 120 minutos

La solución se somete a centrifugación a 2500 rpm durante 30 min, obteniendo un polvo blanco (75 a 85 % rendimiento), se le da un tratamiento térmico en rampas de 25 a 100°C durante 30 min, 250 °C durante 60 min y por último a 500 °C 60 min.

Partiendo de los polvos se disuelven en 50 mL de etanol y se coloca en ultrasonido por 15 min, posteriormente se agrega cloruro Aurico

1mM (HAuCl₄) y se deja agita por 10 min, se procede a agregar borohidruro de sodio 3 mM(NaBH₄), se deja reaccionar por 30 min, para obtener una solución de color morado tenue.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

NANOPARTÍCULAS DE ORO

Espectroscopia UV-Vis

Las soluciones acuosas han mostrados un color característico el cual se refiere a la formación, crecimiento y morfología de las nanopartículas de oro, se observa la resonancia plasmónica de superficie a 520 nm, (línea azul) correspondiente a nanopartículas de 4-16 nm con morfología esférica, y la banda roja corresponde a tamaños de 10-20 nm (figura 1).

Microscopia electrónica de barrido

La figura 2, se observa un diámetro promedio de 12.3 nm y una desviación estándar de 2.6033, la distribución de tamaños de entre 4 a 16 nm, corroborando la morfología esférica, debido a los resultados anteriores se optó por tomar este tipo de nanopartículas para obtención del sistema core-shell, descartando las nanopartículas de diámetros mayores (línea roja).

MICROESFERAS DE ÓXIDO DE TITANIO

Espectroscopia Infraroja (FT-IR)

La figura 3 muestra el espectro IR del TiO₂ la banda a 745 cm⁻¹ se debe al óxido de titanio asignado al estiramiento de Ti-O-Ti. El pico en ~1012 cm⁻¹ debido a la vibración estiramiento característica del enlace O-O. El pico en 1401 cm⁻¹ se atribuye a las vibraciones de la red de TiO₂. La banda absorción a 1638 cm⁻¹ es causada por una vibración de flexión de H₂O, así como Ti-OH. Se puede observar que hay picos anchos en 3408 y 1638 cm⁻¹,

que corresponden a la superficie adsorción de grupos hidroxilo.

Espectroscopia Micro-Raman

El espectro Raman de la muestra obtenida después de haber realizado el tratamiento térmico se muestra en la Figura 4. Se observa un pico a 143 cm⁻¹ (E_g) y tres picos ensanchados a 398 cm⁻¹ (B_{1g}), 515 cm⁻¹ (A_{1g}) y 637 cm⁻¹ (E_g). Estos picos corresponden a fase anatasa.

Es evidente que el tratamiento térmico estabiliza la estructura porosa de la muestra original sin tratamiento térmico.

Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC)

Previo al tratamiento térmico se realizó un análisis termogravimétrico, Figura 4, en donde se observa un cambio de masa y volumen durante la secuencia de calentamiento de la muestra preparada. Los cambios más significativos de masa y volumen ocurren a temperaturas menores a 300 °C y estos cambios se deben a la remoción de residuos orgánicos debidos al proceso de síntesis. Se observa que no existe un cambio de masa involucrado durante la transformación de fase amorfa-anatasa, lo cual es lógico debido a que ambas fases tienen la misma composición química.

La banda roja en el termograma hacia abajo indica que el pico es endotérmico e indica la adsorción de la fase amorfa a anatasa mediante un reacomodo estructural en el titanio, con un ΔH 29.69 kJ/g

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes de las microesferas de dióxido de titanio que permiten analizar tanto el tamaño medio de partícula como la distribución de tamaños en la preparación. En la figura 5 se muestra una micrografía de partículas de dióxido de titanio sin tratamiento térmico es decir en fase amorfa y

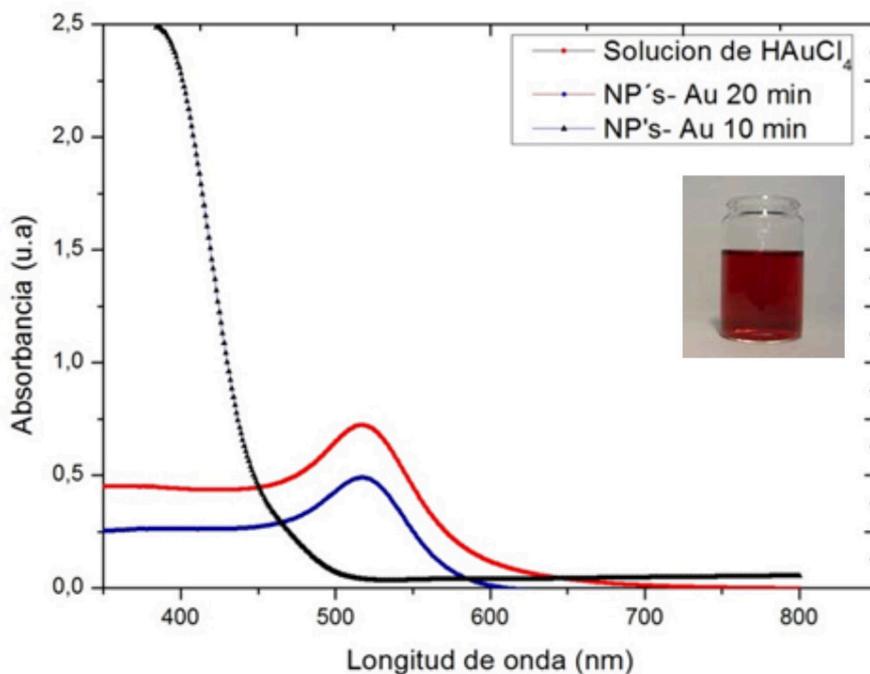
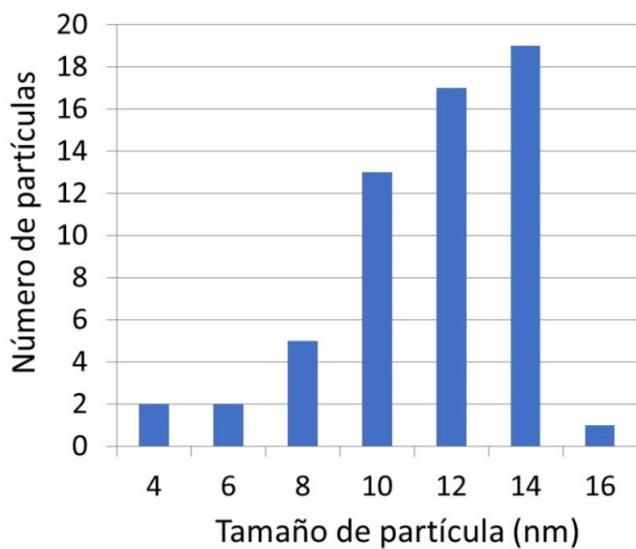


Figura 1.- Espectros UV-Vis de Nanopartículas de Oro.



Prom.	Desv. Est.	Num. Part.
12,3615	2,6033	159

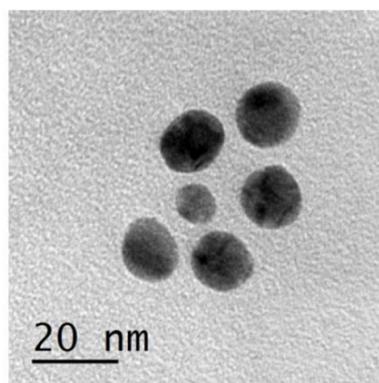


Figura 2.-Distribución de tamaños y Micrografía de nanopartículas de oro.

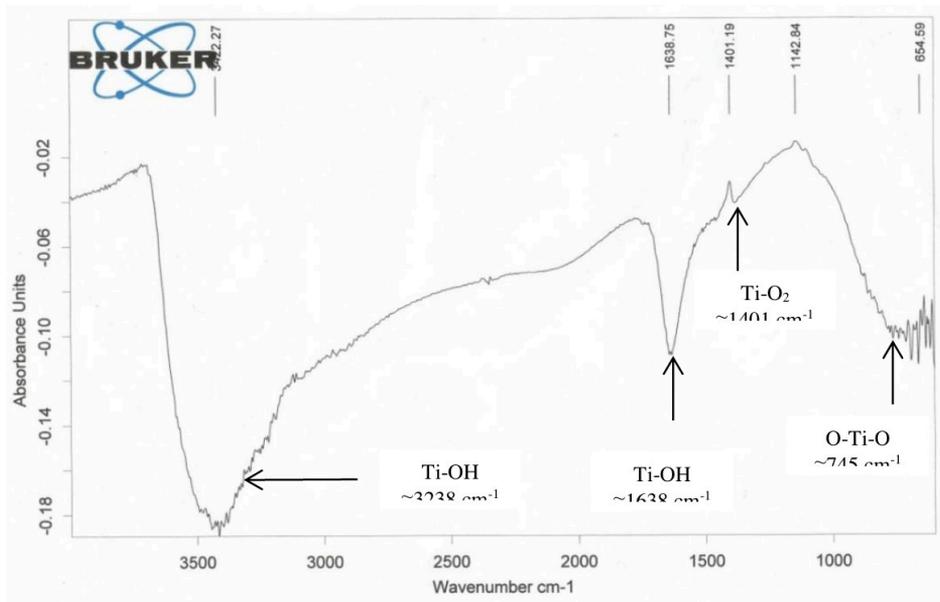


Figura 3.- Espectro infrarojo de dióxido de titanio.

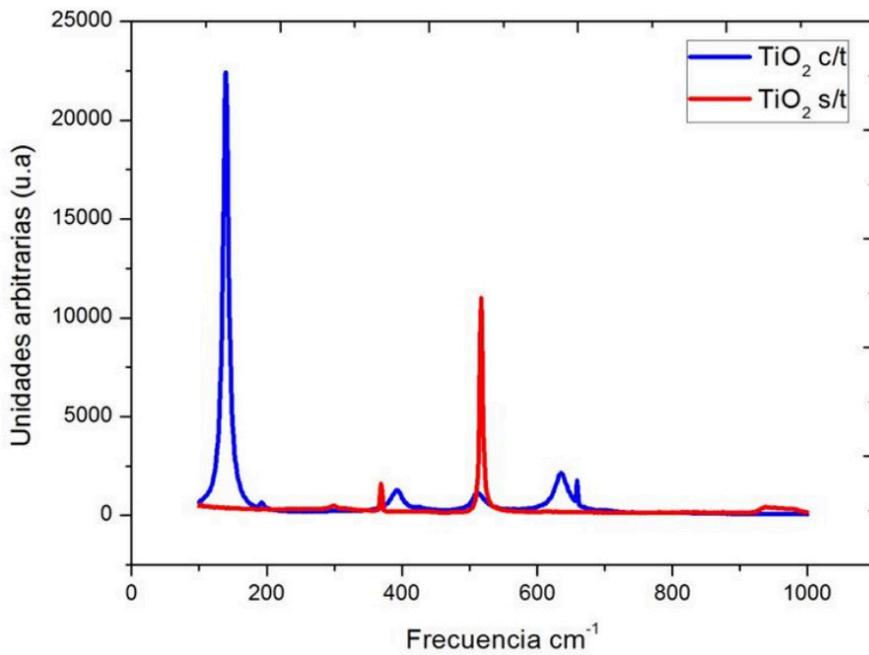


Figura 4.-Espectro micro-raman de dióxido de titanio sin tratamiento térmico (línea roja), dióxido de titanio con tratamiento térmico (línea azul).

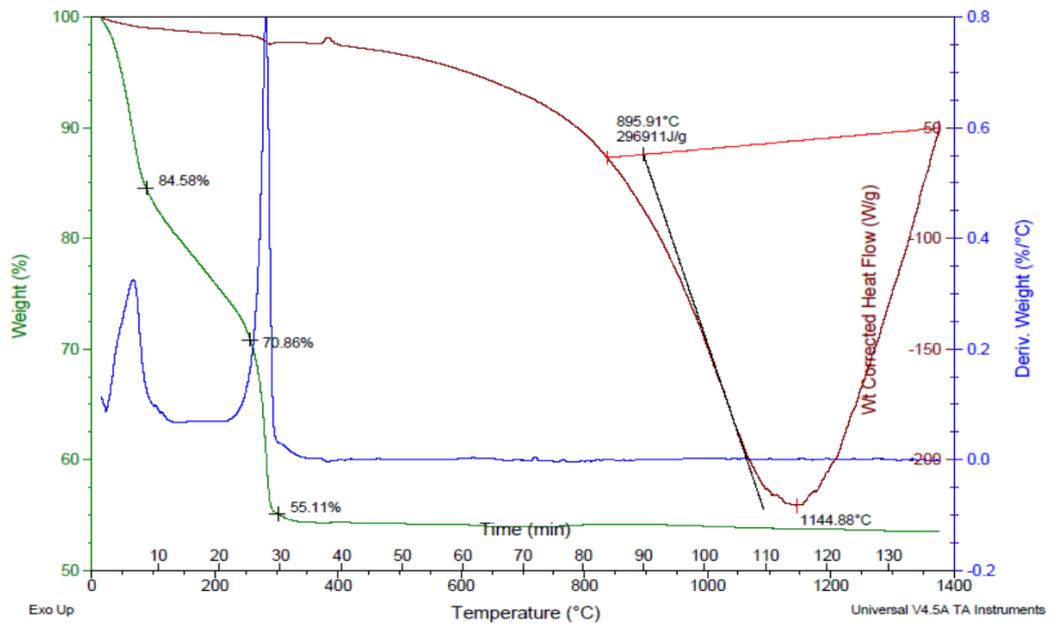


Figura 5.- Análisis termogravimétrico con una velocidad de calentamiento de 10 °C /min.

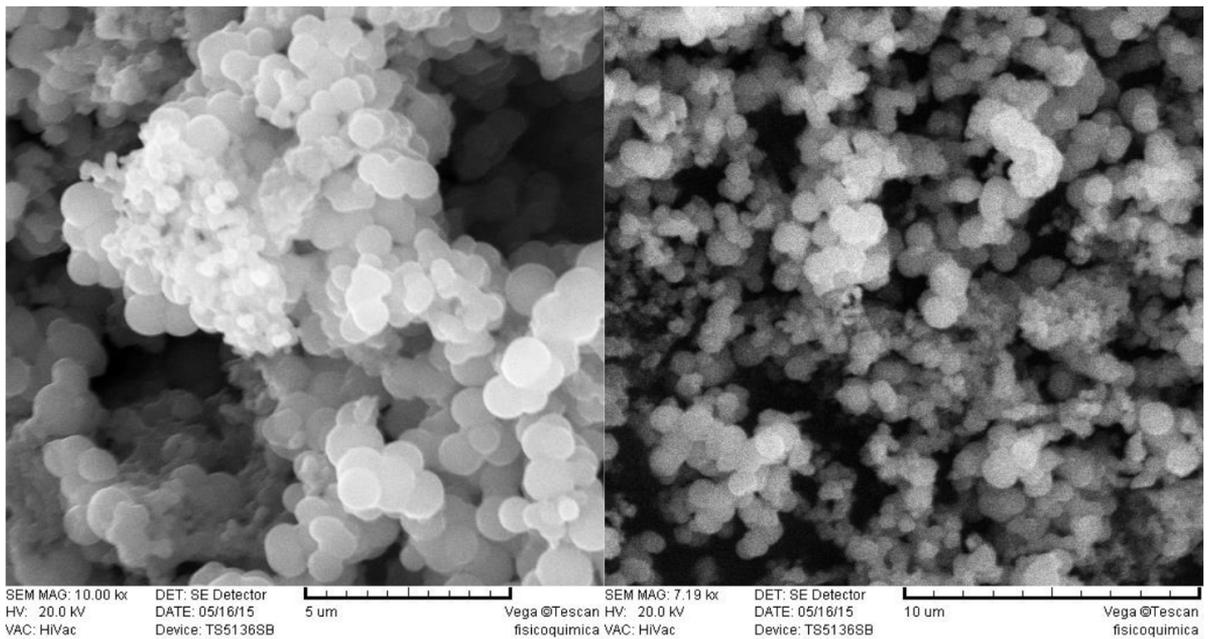


Figura 6. (a) Micrografía de polvo de dióxido de titanio sin tratamiento térmico. (b) Micrografía de polvo de dióxido de titanio con tratamiento.

en fase anatasa en las que se puede hacer una estimación de tamaño promedio que resulta ser 100 a 800 nm.

CORE-SHELL ÓXIDO DE TITANIO/ORO

Microscopia electrónica de barrido y Energía dispersiva de rayos-X (SEM y EDS)

Al realizar el barrido de las zonas de interés se observa al ampliar las superficies que las esferas presentan una modificación de la superficie (figura 6a), debido a la interacción de los titanoles superficiales con las nanopartículas de oro, en algunas microesferas se da, una fusión de las microesferas (figura 6b), las zonas de color brillante (figura 6c y d), muestran las nanopartículas de plata sobre las superficies de las microesferas.

En la figura 7 se observa al realizar el barrido en las superficies brillantes de la muestra se observa las concentraciones de las especies presentes mostradas, el titanio y el oxígeno presente en su mayoría, pero principalmente se observa las bandas de energía de correspondiente al oro en 2.4 keV.

CONCLUSIONES

El método de Stöber aplicado para la obtención de dióxido de titanio tiene altos rendimientos (75 a 85%) que se determinó por TGA-DSC, por lo cual resulta un método altamente eficiente para obtener las microesferas. Las nanopartículas de diámetros entre 4-16 nm, presentaron los mejores resultados en la formación de los composites.

El método de síntesis química logra disminuir los costos y tiempos en la preparación de sistemas tipo core-shell, mediante el crecimiento de nanoestructuras sobre la superficie de microesferas de óxido de titanio. Interacción de un material semiconductor con un metálico, se logró en la búsqueda de aumentar las propiedades fotocatalíticas para la degradación de monóxido de carbono en bióxido de carbono, la cual es la siguiente etapa del proyecto en la disminución del daño ambiental

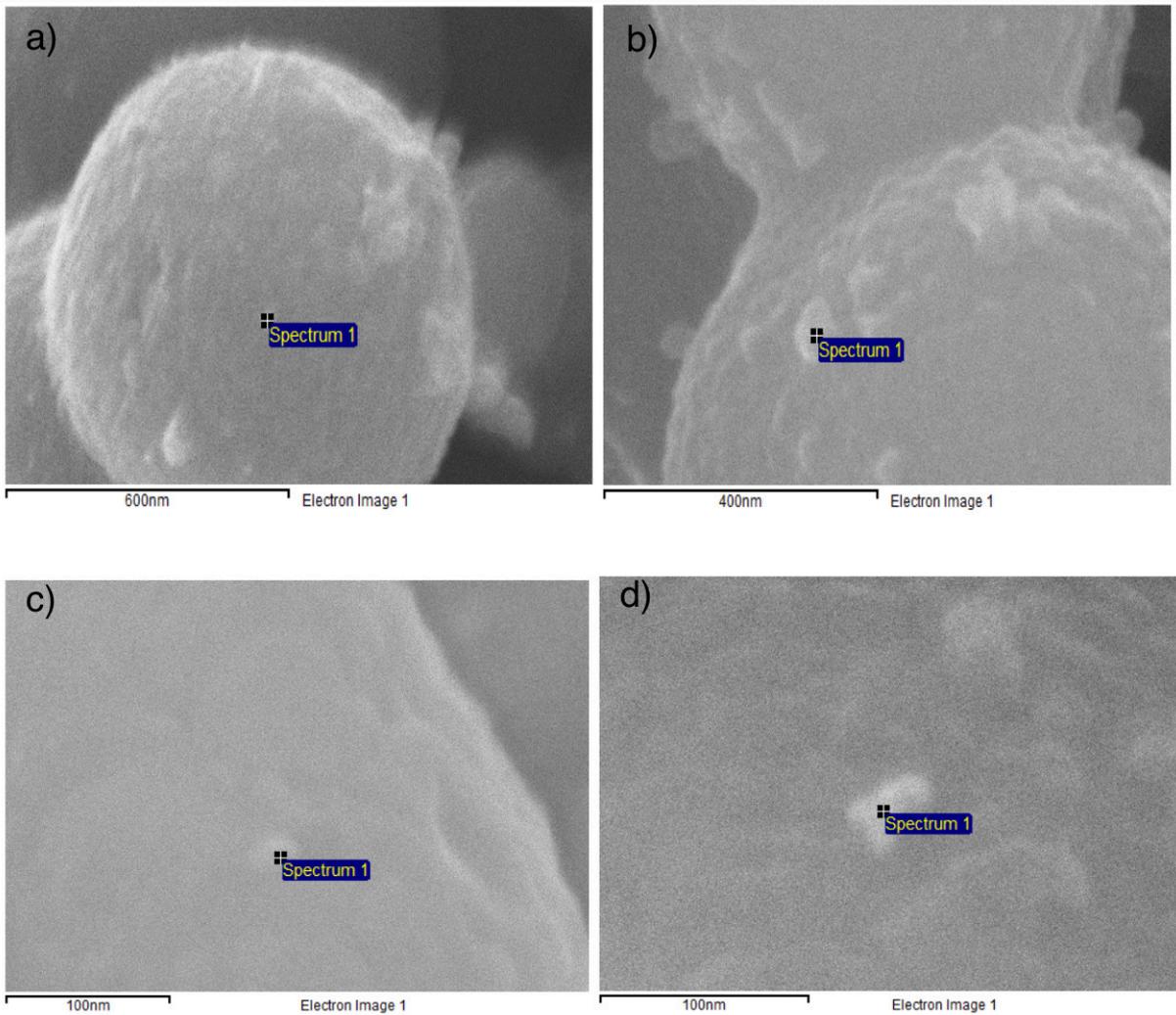


Figura 7. (a) Micrografía de polvo de dióxido de titanio (b) Fusión de microsferas (c)Amplificación de superficie (d) Nanopartícula de oro en la superficie del titanio.

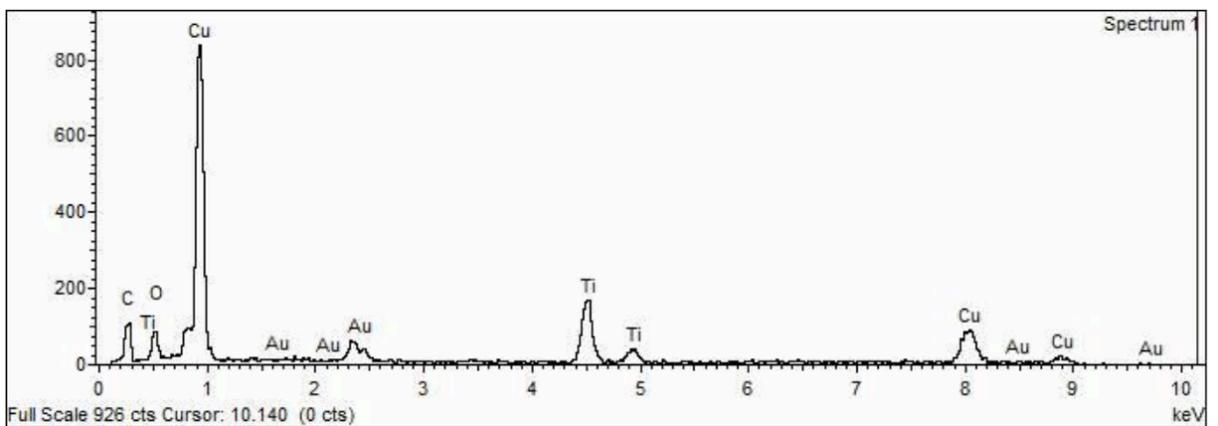


Figura 8. Espectro de energía dispersiva del sistema core-shell (TiO₂/Au).

REFERENCES

1. Bijay K Varadan, A Sivathono Pillai, y Debashish Mukherji. Introduccion. En su: Nanoscience and Nanotechnology in Engineering. Estados Unidos, World Scientific Publishing, 2010. Pp. 1-22.
2. Charles P, Poole Jr y Owens J Frank. Introducción a la física del estado sólido. En su: Introducción a la nanotecnología. Barcelona, España. Bogotá, Colombia. Buenos Aires, Argentina. Editorial Reverte, S.A., 2003. Pp. 9-35.
3. Al Qadi Sonia y Remuñán López Carmen Remuñán. Nanopartículas metálicas: oro. En su: Nanotecnología Farmacéutica. Santiago de Compostela, A Coruña, España, 2004. pp 223-248.
4. Viudez Navarro Alfonso Javier. Síntesis, caracterización y ensamblaje de nanopartículas de oro protegidas por monocapas moleculares. Tesis (Doctorado). Córdoba, España, Universidad de Córdoba, Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, 2011, 320 p.
5. Esaú Solano Ruiz. Soportes nanoestructurados para estudios en SERS Tesis (Posgrado). México, DF, Universidad Autónoma de México 2009. 3-10 p.
6. Boysen Earl y Boise Nancy. Building blocks: Nanomaterials. En su: Nanotechnology for dummies. Indianapolis, Indiana. Wiley Publishing, Inc, 2011. Pp 37-57.
7. Hyung Mi Sung-Suh, Jae Ran Choi, Hoe Jin Hah, Sang Man Koo, Young Chan Bae. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 163 (1): 37-44, 2004.
8. E. Haimi, H. Lipsonen, J. Larismaa, M. Kapulainen, J. Krzak-Ros, S. Thin Solid Films Journal, 519 (18): 5882-5886, 2011.
9. García Zaleta David Salvador. Desarrollo de Cerámicos Nanoestructurados de TiO_2 dopados con Pd y Pt por Sol-gel y su Evaluación fotocatalítica en la degradación de 4-clorofenol. Tesis (Maestría en Tecnología Avanzada) Altamira, Tamaulipas, Instituto Politécnico Nacional, Unidad Altamira, 2009. 119 p.
10. Hyung Mi Sung-Suh, Jae Ran Choi, Hoe Jin Hah, Sang Man Koo, Young Chan Bae. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 163 (1): 37-44, 2004.
11. Guozhong Cao, Ying Wang. Applications of Nanomaterials. En su: Nanostructures and Nanomaterials; synthesis, properties and applications. London. World Scientific, 2011. Pp. 509-546.
12. W. Robinson James, Skelly Frame Eileen y M Frame George. Infrared Spectroscopy, Visible and Ultraviolet Molecular Spectroscopy and Thermal Analysis. En su: II Undergraduate instrumental Analysis. New York. CRC Press, 2005. Pp. 213-309, 317-379 y 1003-1039.
13. Instituto Politécnico Nacional. México, DF. 1993. www.cicata.ipn.mx/maestriaentecnologiaavanzadaperfilometriade superficies.
14. John Turkevitch, Peter Cooper Stevenson and James Hillier. Discussions of the Faraday Society, 11 (55-75), 1951
15. Werner Stöber, and Arthur Fink. Journal of Colloid and Interface Science, 26 (1): 62-69, 1968.