SINTESIS HIDROTÉRMICA DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE TUNGSTENO (WO_3) MONOCLÍNICO

Rafael Huirache Acuña[a], Javier Lara Romero[a], Eric M. Rivera Muñoz[b], Emmanuel Reyes Francis[a], Karla Mariela Franco Casanova[a], Irving Paul García Martínez[a], Baltazar Castro Cedeño[a], Francisco Paraguay Delgado[c]*

[a]Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Morelia, 58060, México. *rafael_huirache@yahoo.it*
[b]Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 1-1010, 76000. Querétaro, Qro., México.
[c]Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., CIMAV, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chih., 31109, México.

Resumen
En este trabajo se presenta la síntesis de nanoestructuras de óxido de tungsteno (WO_3) monoclínico utilizando un método hidrotérmico. Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante espectroscopía Raman, microscopía electrónica de transmisión (MET) y difracción de Rayos X (DRX). Se observó que a pH= 1 (ácido) de la solución precursora se forman materiales con fase cristalina de tipo monoclínica.

Introducción
Los materiales nanoestructurados juegan un papel muy importante en diferentes campos de la ciencia. De la gran variedad de compuestos nanoestructurados, los óxidos de metales de transición presentan propiedades interesantes como sensores [1], semiconductores [2] y emisores de campo [3]. Además, se exploran nuevas aplicaciones de estos materiales como precursores para lubricantes [4] y catalizadores [5]. Se han reportado varios métodos para la síntesis de nanoestructuras de WO_3 los cuales incluyen: deposición física y química de vapor [6], descarga de arco [6], método sólido-vapor en aire a presión atmosférica [7], sol-gel [8], evaporación térmica [6] y síntesis hidrotérmica [9]. En comparación con otras rutas de síntesis, el método hidrotérmico es una buena alternativa, lo anterior debido a su sencillez, reproducibilidad y que se puede controlar el tamaño de partícula. Por esta razón en el presente trabajo se utilizó el método antes mencionado para sintetizar nanoestructuras de óxido de tungsteno.

Metodología
Las nanoestructuras de óxido de tungsteno se sintetizaron utilizando un método de envejecimiento-hidrotérmico. Para lo anterior se prepararon soluciones acuosas de metatungstato de amonio [$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}xH_2O$] (0.15 mol de W) a pH = 1 (HNO_3 2.2 N), las cuales fueron transferidas a recipientes cerrados con agitación a temperatura de 60°C durante 1 semana (envejecimiento). Posteriormente se tomaron 5 mL de la solución envejecida y se depositaron en un recipiente (autoclave) para realizar el tratamiento hidrotérmico en una mufla a temperatura de 200 °C durante 48 h. Finalmente la solución se filtra y seca a temperatura ambiente. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) se obtuvieron en un equipo Philips CM200 y el análisis por difracción de rayos X (DRX) se realizó usando un difractómetro Rigaku modelo MiniFlex con radiación kα del Cu. El análisis mediante espectroscopía Raman fue desarrollado en un sistema Labram modelo Dilor micro-Raman equipado con un laser a 20mWHe–Ne emitiendo a 632.8 nm.

© 2013 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ)
ISBN: 978-607-95593-1-1

Resultados

El análisis por espectroscopía Raman de las muestras de WO_3 sintetizadas a pH=1 se muestra en la figura 1. En la tabla 1 se describen los modos de vibración que corresponden a las señales detectadas en el espectro confirmando la presencia de fase monoclínica [9, 10]. Lo anterior debido a la ausencia de las señales características de la fase cristalina de tipo hexagonal (735, 785, 905 cm^{-1}). Para confirmar la presencia de los elementos tungsteno (W) y oxígeno (O) se realizó un análisis elemental mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS) (figura 2a).

Tabla 1. Modos de vibración de la estructura de WO_3

WO_3 monoclínico	
Señal (cm^{-1})	**Modo de vibración**
806	Estiramiento simétrico de enlaces O-W-O cortos
717	Estiramiento asimétrico de enlaces O-W-O largos
325	Flexión simétrica de enlaces W-O-W
270	Flexión asimétrica de enlaces W-O-W
180	Vibración de la red cristalina
131	Vibración de la red cristalina

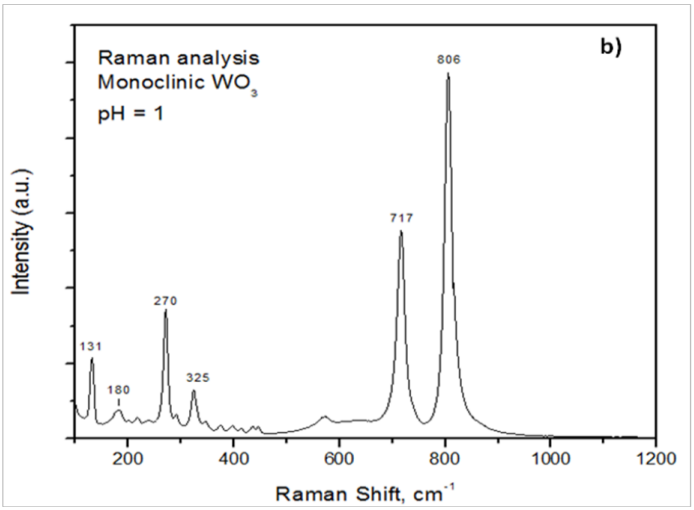

Figura 1. Espectro Raman de nanoestructuras de óxido de tungsteno monoclínico

El patrón de difracción de rayos X (DRX) de la muestra obtenida mediante el método hidrotérmico se observa en la figura 2b. Mediante este análisis se confirma el efecto del pH en la formación de la estructura puesto que el patrón se indexó en base a una celda monoclínica (JCPDS 43-1035). La formación de la celda unitaria de tipo monoclínico podría deberse a la gran cantidad de protones en solución en el medio ácido que favorecen el crecimiento preferencial del sistema cristalino antes mencionado. En un reporte previo se observó la formación de nanoestructuras de óxido de tungsteno de fase hexagonal usando pH= 5 [9].

En la figura 3 se presentan imágenes representativas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las nanoestructuras de óxido de tunsgteno (WO_3) con fase monoclínica. La muestra consiste de partículas con forma de láminas y tamaños desde 200 nm hasta 3µm y ancho desde 200 nm hasta 2µm aproximadamente, las cuales forman aglomerados debido a la alta energía superficial presente a nivel nanométrico.

© 2013 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ)
ISBN: 978-607-95593-1-1

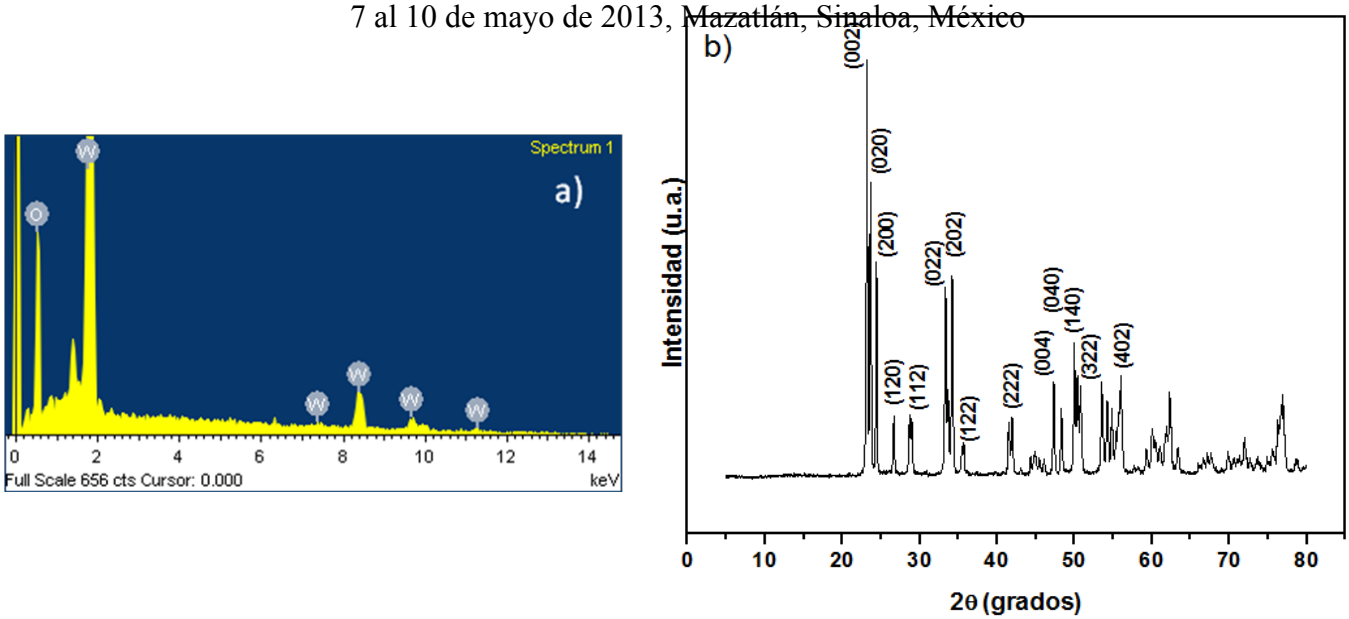

Figura 2. A) Análisis elemental mediante EDS y b) Difractograma de nanoestructuras de óxido de tungsteno a pH=1 (Monoclínico)

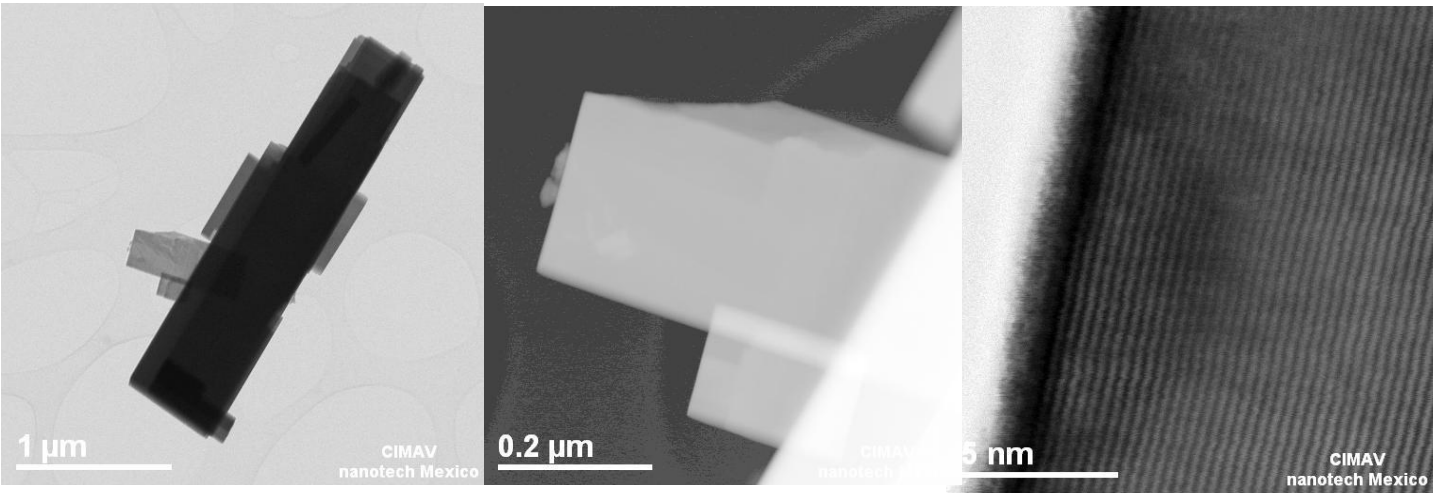

Figura 3. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanoestructuras de óxido de tungsteno a pH=1 (Fase monoclínica)

Conclusiones

En el presente trabajo se observó que el pH de la solución es de gran importancia en la síntesis de nanoestructuras de óxido de tungsteno. Se generaron materiales con fase monoclínica a pH= 1. El efecto del pH en las propiedades morfológicas y estructurales se confirmó mediante espectroscopía Raman, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X.

© 2013 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ)
ISBN: 978-607-95593-1-1

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de CONACYT CIENCIA BASICA 2012, CIC-UMSNH 2012-2013, DGAPA - PAPIIT IN107311 y la asistencia técnica de Ing. F. Rodríguez Melgarejo (Cinvestav-Qro) y Dra. Beatríz Millán Malo (CFATA-UNAM).

Referencias

1. Galatsis, K., Li, Y.X., Wlodarski, W., Kalantarzadeh, K. *Sens Actuators B* 77, 478 (2001).
2. Tenne, R. *Colloids and Surface A* 208, 83 (2002).
3. Li, Y.B., Bando, Y., Goldberg, D. *Applied Physics Letters* 82, 1962 (2003).
4. Changsheng, Li, Junmao, Li, Kehong, Yan, Yanqing, Liu, Wanzhang, Liu, Xinya, Song, Zhou, Qian
   1st IEEE International Conference pp. 1142 (2006).
5. Albiter, M. A., Huirache-Acuña, R., Paraguay-Delgado, F., Rico, J. L., Alonso-Núñez, G. *Nanotechnology 17 (14),* 3473 (2006).
6. Rajagopal, S., Nataraj, D., Mangalaraj, D., Djaoued, Y., Robichaud, J., Khyzhun, O. *Nanoscale Res. Lett.* 4, 1335 (2009).
7. Gillet, M., Masek, K., Potin, V., Bruyére, S., Domenichini, B., Bourgeois, S., Gillet, E., Matolin, V., *J. Crys, Growth* 310, 3318 (2008).
8. Srivastava, A.K., Agnihotry, S.A., Deepa, M. *Thin Solid Films* 515, 1419 (2006).
9. R.Huirache-Acuña, F. Paraguay-Delgado, M.A. Albiter, J. Lara-Romero, R. Martínez-Sánchez Materials Characterization, 60, 932-937 (2009).
10. Siciliano T., Tepore A., Micocci G., Serra A., Manno D., Filippo E., WO_3 gas sensors prepared by thernal oxidation of tungsten, Sensors and Actuators B 133, 321-326 (2008).

© 2013 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ)
ISBN: 978-607-95593-1-1

Celaya, Gto. a 1 de marzo de 2013

Estimados Colegas:

Agradecemos sinceramente el interés por participar en el XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C. (AMIDIQ) y por este conducto nos complace informarles que su trabajo:

592 SINTESIS HIDROTÉRMICA DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE TUNGSTENO (WO3) MONOCLÍNICO

Cuyos autores son:
Rafael Huirache
Javier Lara
Eric M. Rivera
Emmanuel Reyes
Karla Mariela Franco
Irving Paul Garcia
Baltazar Castro
Francisco Paraguay

ha sido aceptado para su presentación en la sesión de MATERIALES.

Consulte el programa completo en nuestra página web www.amidiq.com (http://bit.ly/Z1HYcx y http://bit.ly/15OFWCH) para conocer la hora precisa de su presentación en modalidad CARTEL. Recuerde que tiene hasta el domingo 31 de marzo de 2013 para sustituir el resumen de dos páginas por su **trabajo en extenso de seis páginas** en la plataforma OpenConf (http://amidiq.com/openconf/).

A nombre de la AMIDIQ les agradecemos su participación y esperamos tener la oportunidad de saludarlos personalmente en Mazatlán, Sinaloa.

Atentamente

COMITÉ ORGANIZADOR AMIDIQ 2013

AMIDIQ

Academia Mexicana
de Investigación y Docencia
en Ingeniería Química, A.C.

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, A.C.

"La Ingeniería Química en la Biotecnología y la Energía"

Otorga el presente

RECONOCIMIENTO

a:

Rafael Huirache, Javier Lara, Eric M. Rivera, Emmanuel Reyes, Karla Mariela Franco, Irving Paul Garcia, Baltazar Castro, Francisco Paraguay

Por la presentación del trabajo:

"SINTESIS HIDROTÉRMICA DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE TUNGSTENO (WO3) MONOCLÍNICO"

ID: 592

XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ
llevado a cabo del 7 al 10 de mayo de 2013 en el Puerto de Mazatlán, Sinaloa, México.

Dr. Rubén González Núñez
PRESIDENTE DE AMIDIQ

Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO

Dr. Jorge Milán Carrillo
PRESIDENTE DEL COMITÉ ORGANIZADOR