SINTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE TUNGSTENO (WO_3) MEDIANTE UN MÉTODO HIDROTÉRMICO

Rafael Huirache Acuña[a], Javier Lara Romero[a], Adrián Abrego Cisneros[a], José Arturo Iracheta Manzo[a], Eric M. Rivera Muñoz[b], Francisco Paraguay Delgado[c]*

[a]*Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Morelia, 58060, México.*
[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.*

rafael_huirache@yahoo.it

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de nanoestructuras de óxidos de tungsteno (WO_3) utilizando un método hidrotérmico y se estudia el efecto que tiene el pH en las propiedades de los materiales. Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante espectroscopía Raman, microscopía electrónica de transmisión (MET) y difracción de Rayos X (DRX). Se observó que a pH ligeramente ácido se forman nanomateriales con fase hexagonal mientras que a pH= 1 se obtuvieron materiales con fase 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.

Sección experimental

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=5 y 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 cada 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 cada solución se filtró y secó 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,

© 2012 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química AMIDIQ

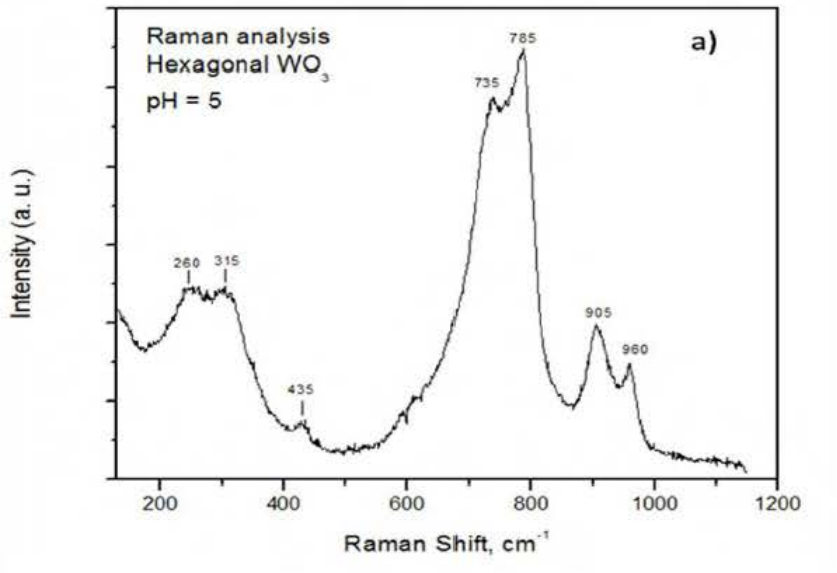
cuya longitud de onda es λ=1.54056 ˚A. El análisis mediante espectroscopía Raman fue desarrollado en un sistema Labram modelo Dilor micro-Raman equipado con un laser a 20mWHe–Ne emitiendo a 632.8 nm.

Resultados y discusión

El análisis por espectroscopía Raman de las muestras de WO_3 sintetizadas a pH de 5 y 1 se muestra en las figuras 1a y b. Se observa el efecto del pH en la estructura de los materiales obtenidos ya que a pH = 5 la estructura del WO_3 es hexagonal, mientras que a un pH = 1, la estructura del WO_3 formada es monoclínica. En la tabla 1 se describen los modos de vibración de ambas estructuras que corresponden a las señales detectadas en cada espectro [9, 10].

Tabla 1. Modos de vibración de las estructuras de WO_3

WO_3 hexagonal		**WO_3 monoclínico**	
Señal (cm^{-1})	**Modo de vibración**	**Señal (cm^{-1})**	**Modo de vibración**
960	Estiramiento simétrico de enlaces W=O terminales	806	Estiramiento simétrico de enlaces O-W-O cortos
905	Estiramiento asimétrico de enlaces W=O terminales	717	Estiramiento asimétrico de enlaces O-W-O largos
785	Estiramiento simétrico de enlaces O-W-O	325	Flexión simétrica de enlaces W-O-W
735	Estiramiento asimétrico de enlaces O-W-O	270	Flexión asimétrica de enlaces W-O-W
435	Señal característica de la red cristalina de WO_3 hexagonal	180	Vibración de la red cristalina
315	Flexión simétrica de enlaces W-O-W	131	Vibración de la red cristalina
260	Flexión asimétrica de enlaces W-O-W		



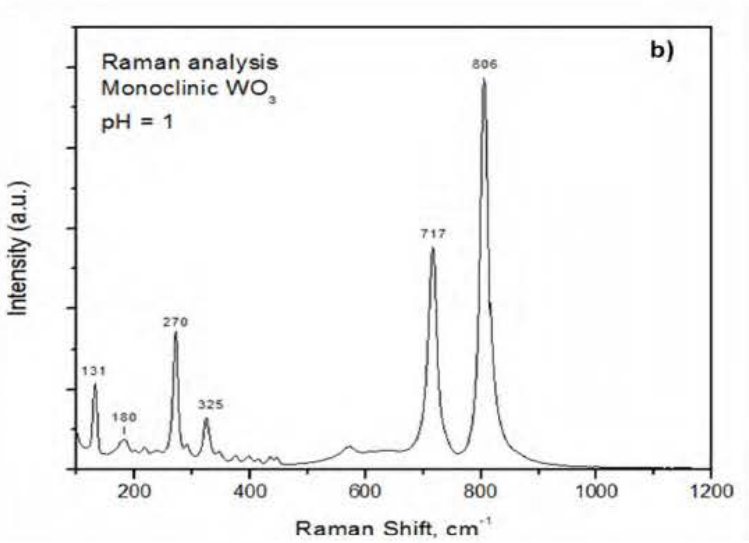


Figura 1. Espectros Raman de nanoestructuras de óxido de tungsteno: a) pH=5 y b) pH=1

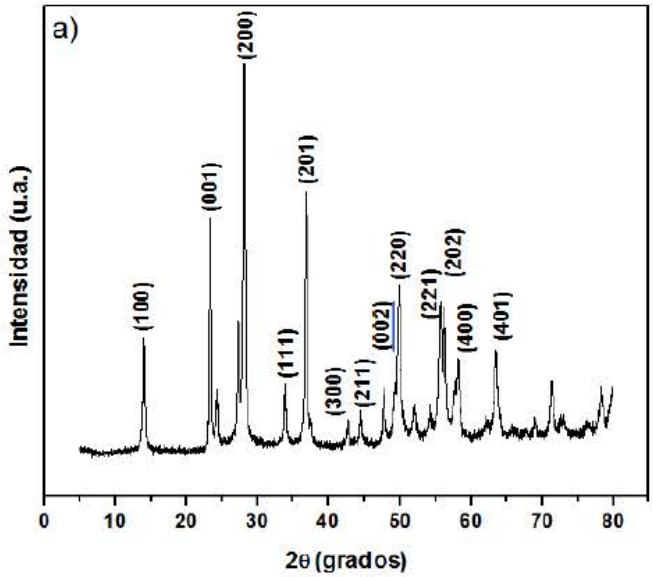


Figura 2a. Difractograma de nanoestructuras de óxido de tungsteno a pH=5 (Hexagonal)

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras obtenidas mediante el método hidrotérmico se observan en la figuras 2a y 2b. Mediante este análisis se confirma el efecto del pH en la estructura puesto que se obtienen fases cristalinas diferentes al modificar la acidez de la solución. Para la

© 2012 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química AMIDIQ

síntesis con pH=5 los picos pueden ser indexados basados en una celda hexagonal (JCPDS 33-1387) (a=7.298 Å, c=3.899 Å, grupo espacial P6/mm) [11,12]. Por otro lado, el patrón en la figura 2b se indexó en base a una celda monoclínica (JCPDS 43-1035). La diferencia en patrones de difracción podría estar relacionada con una mayor o menor cantidad de protones en solución en el medio ácido que modifican el crecimiento y estructura de los materiales sintetizados.

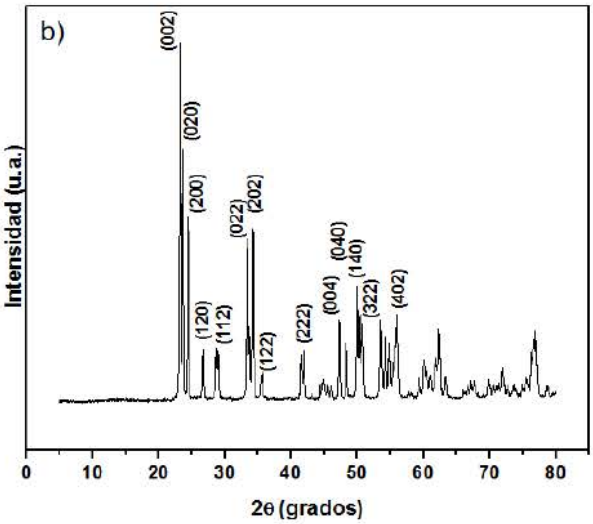


Figura 2b. Difractograma de nanoestructuras de óxido de tungsteno a pH=1 (Monoclínico)

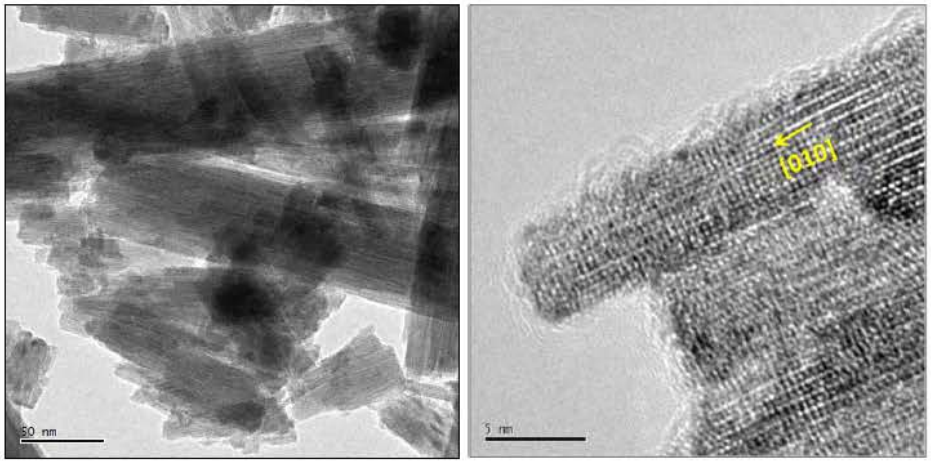


Figura 3. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanoestructuras de óxido de tungsteno a pH=5 (Fase Hexagonal)

© 2012 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química AMIDIQ

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 hexagonal. La muestra consiste de partículas con forma irregular y tamaños entre 30-300 nm y ancho de 20-100 nm aproximadamente, las cuales forman aglomerados debido a la alta energía superficial presente a nivel nanométrico. Utilizando microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) se observó que el crecimiento de las nanoestructuras se dá en la dirección [010].

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 hexagonal a pH ligeramente acido (pH = 5) y 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.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de CONACYT, PROMEP PTC 273, CIC-UMSNH, 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).
11. Mahan AH, Parrilla PA, Jones KM, Dillon AC. *Chem Phys Lett* 413, 88–94 (2005).
12. Pol SV, Pol VG, Kessler VG, Seisenbaeva GA, Solovyov LA, Gedanken A. *ChemInform* 37:12 (2006).

© 2012 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química AMIDIQ

XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ

San José del Cabo, BCS, México. Del 01 al 04 de Mayo del 2012.

"LA INGENIERÍA QUÍMICA Y LA SUSTENTABILIDAD"

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

RECONOCIMIENTO

a

Huirache Rafael, Lara Javier, Abrego Adrián, Iracheta José Arturo, Rivera Eric M., Paraguay Francisco.

Por la presentación del trabajo titulado:

"SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE WO3 MEDIANTE UN MÉTODO HIDROTÉRMICO"

Dr. Rubén González Núñez
PRESIDENTE AMIDIQ

Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández
VICE-PRESIDENTE AMIDIQ

Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO

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

ID:[988]