

TITANIA MESOESTRUCTURADA: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Lourdes Carreón¹, Moisés A. Carreón², Guillermo Carreón³ y Jaime Espino¹

¹Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería Química UMSNH Edif. "M" C.U. 58000-888 Morelia, Michoacán. México

²Department of Chemical Engineering, University of Louisville, Louisville, Kentucky 40292, USA

³Instituto de Investigaciones Metalúrgicas UMSNH Edif. "U" C.U. 58000-888 Morelia, Michoacán. México
Tel. (443) 3-16-83-55. Fax. (443) 3-16-83-55

E-mail: gabin25@yahoo.com

Resumen

El presente trabajo describe la aplicación del novedoso método EISA^{1,2} (por sus siglas en inglés Evaporation Induced Self Assembly) para la síntesis de mesoestructuras de TiO₂. El método como su nombre lo indica, implica el autoensamblaje inducido mediante evaporación. En este método se emplearán agregados supramoleculares cristalinos como agentes templantes. Este método representa una ruta prometedora y atractiva para el diseño nanomolecular de óxidos de metales de transición con una combinación de estructura, composición y morfología únicas. En particular, el método EISA permite obtener fases de TiO₂ con altas áreas superficiales, control sobre tamaños de poro (en el rango de ~ 2-15 nm), control de la química superficial, control sobre los estados de oxidación y flexibilidad en el control de la estructura de la pared: amorfa o nanocristalina.

Utilizando el método EISA se prepararon fases mesoestructuradas y mesoporosas de TiO₂ empleando surfactantes iónicos como agentes dirigentes de la estructura. Estas mesoestructuras se obtuvieron controlando las interacciones en la interfase orgánica-inorgánica mediante la naturaleza la cabeza polar del surfactante y el pH de la solución.

Estas mesofases son novedosas debido a sus propiedades estructurales, composicionales y morfológicas. Pueden ser empleadas en varias aplicaciones nanotecnológicas que impliquen tener materiales con propiedades muy específicas y particulares. Pueden ser empleadas como nanocatalizadores (debido a sus altas áreas superficiales, arreglo de poros ordenados y presencia de fases cristalinas), o como membranas para bio-separaciones debido al gran ordenamiento en el régimen mesoscópico.

Introducción

En 1992, científicos de Mobil anunciaron la síntesis directa de una amplia familia de fases mesoporosas moleculares ordenadas denotadas como M41S usando surfactantes catiónicos para incorporar aniones de silicato^{1, 3}. Pueden distinguirse tres miembros de la familia M41S de materiales: MCM-41 (el p6mm 2D fase hexagonal), MCM-48 (Ia3d de la fase cúbica) y MCM-50 (fase lamelar). Las áreas superficiales sumamente altas ($> 1000m^2 / g$) y el tamaño de poro finamente preciso son algunas de las propiedades deseables que han hecho que se enfoque gran atención a tales materiales. La utilidad de estos materiales (en particular MCM-41 y MCM-48) se manifiesta en sus mesoestructuras que permiten el acceso de las moléculas a las superficies interiores y cavidades que refuerzan su actividad catalítica y su capacidad adsorbente. El mecanismo originalmente propuesto para la formación de MCM-41 involucra fuertes interacciones electrostáticas y gran número de cargas en la interfase inorgánica-orgánica para lograr el autoensamblaje micelar de cationes de amonio cuaternario como agente estructurante y especies aniónicas de silicatos oligoméricos. Los fundamentos mecanísticos de formación de estas mesoestructuras fueron revisados recientemente³.

El mecanismo de formación “líquido-cristal templante” (LCT), que se propuso por los investigadores de Mobil (Figura 1), está basado en la similitud entre el surfactante cristalino líquido (p.e. fases liotrópicas) y M41S¹. Las características de la mesoestructura obtenida se basa en la longitud de la cadena del hidrocarburo o cola del grupo surfactante, el efecto de la concentración de surfactante, y la influencia de los agentes orgánicos.

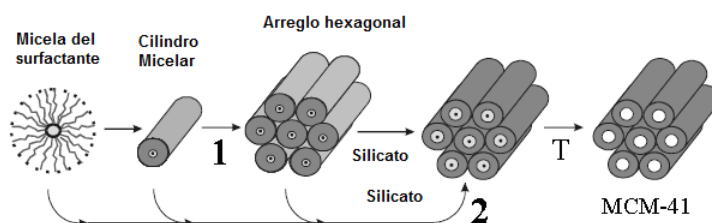


Figura 1. Ruta mecánica para la formación de MCM41. 1) Iniciando con la fase cristalina líquida, 2) Anión inicial silicato

EISA es un método que permite preparar películas delgadas o partículas mesoporosas ordenadas. Cuando una solución homogénea de sílica soluble y surfactante es preparada en presencia de etanol o de otros solventes volátiles y agua con $C_0 \ll CMC$ (donde C_0 = concentración inicial; CMC = concentración crítica micelar), la evaporación preferencial del etanol concentra la película en el surfactante y especies de sílica. Posteriormente, un progresivo incremento en la concentración del surfactante conduce al autoensamblaje de micelas sílica-surfactante que llevan a una organización final en mesofases cristalinas líquidas. Mediante la variación de la relación molar inicial de alcohol/agua/surfactante es posible obtener diferentes mesoestructuras.⁴

Objetivo General

Diseñar catalizadores de Titania mesoestructurados, mediante el control de propiedades morfológicas y texturales via EISA (por sus siglas en inglés Evaporation Induced Self Assembly), estudiando la influencia de diferentes parámetros de síntesis en las propiedades finales del material.

Objetivos Específicos

- Estudiar el efecto que produce la concentración del surfactante en la estructura mesoporosa.
- Evaluar la influencia de la temperatura de calcinación en el tamaño de nanocristal.
- Evaluar la mesoestructura mediante las técnicas: BET, DRX, MEB.

Métodología

Los procedimientos que involucran la síntesis de estructuras mesoporosas de Titania ya han sido descritos.^{5a,6} La solución de reactivo en composición molar $1Ti(OBut)_4:2HNO_3:0.4CTAB:5EtOH$ y $1Ti(OBut)_4:2HNO_3:0.6CTAB:5EtOH$ fueron preparados para h-meso-TiO₂ y c-meso-TiO₂. Las películas meso-TiO₂ fueron envejecidas a condiciones ambiente, aproximadamente a 25 °C y 65% de humedad relativa (RH) por 20 h. Estas muestras frescas fueron tratadas térmicamente a 350° C, 400° C y 450° C por 4 h para variar la cristalinidad y el tamaño de cristal de la anatasa. Se llevaron a cabo análisis BET, DRX, MEB.

Resultados y Conclusiones

Muestras de titanía mesoporosa y nanocristalina fueron obtenidas empleando el método descrito en la parte experimental. Las muestras exhibieron áreas superficiales en el rango de 300-400 m²/g con isothermas de adsorción-desorción tipo IV correspondientes a materiales mesoporosos. Mas aun, difracción de rayos X demostró que estas mesoestructuras con diámetro promedio de poro de ~ 2-3 nm están compuestas de ~ 10 nm

cristales de anatasa (Figura 2). Estas propiedades hacen de estas muestras, materiales atractivos para ser utilizados como catalizadores en la foto-oxidación de compuestos orgánicos (contaminantes).

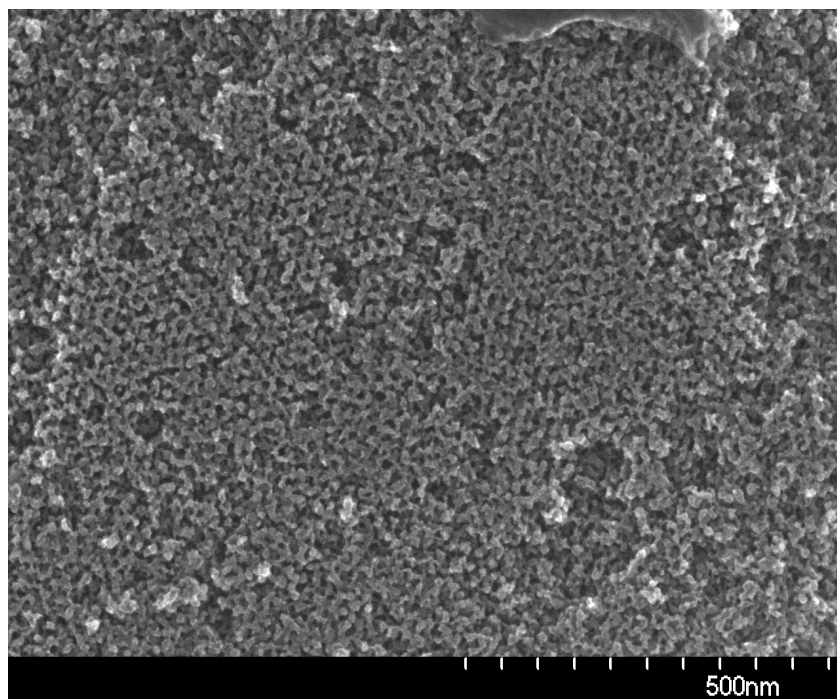


Figura 2. Mesoestructura de titanía con paredes de ~10 nm consistentes de anatasa pura

Referencias

- [1] (a) Yang, H., Kuperman, A., Coombs, N., Mamiche-Afara, S., Ozin, G. A., *Nature* 1996, 379, 703.; (b) Yang, H., Coombs, N., Sokolov, I., Ozin, G. A., *Nature* 1996, 381, 589.
- [2] Lu, Y., Ganguli, R., Drewien, C. A., Anderson, M. T., Brinker, C. J., Gong, W., Guo, Y., Soyez, H., Dunn, B., Huang, M. H., Zink, J. I., *Nature* 1997, 389, 364.
- [3] Weast, R. C., Astle, M.J., Beyer, W.H., *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, 67th edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1986.
- [4] (a) Lu, Y., Fan, H., Stump, A., Ward, T. L., Rieker, T., Brinker, C.J., *Nature* 1999, 398, 223.; (b) Brinker, C.J., Lu, Y., Sellinger, A., Fan, H., *Adv. Mater.* 1999, 11, 579.
- [5] (a) S. Y. Choi, M. Mamak, N. Coombs, N. Chopra and G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.*, 2004, 14, 335; (b) S. Y. Choi, M. Mamak, N. Coombs, N. Chopra and G. A. Ozin, *Nano Lett.*, 2004, 4, 1231; (c) S. Y. Choi, M. Mamak, S. Speakman, N. Chopra and G. A. Ozin, *Small*, 2005, 1, 226.
- [6] S. Y. Choi, B. Lee, D. B. Carew, M. Mamak, F. C. Peiris, S. Speakman, N. Chopra and G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16, 1731.