

OBTENCIÓN DE NANOFIBRAS SÍLICA-TITANIA POR EL MÉTODO SOL-GEL DOPADAS CON NANOPARTÍCULAS DE COBRE

L.Q. Daniela Solorio Grajeda¹, Dr. Simón Yobanny Reyes López²

Resumen— Se desarrolló un compuesto nanoestructurado base Sílica-Titania por medio de la técnica de sol-gel y electrohilado, lo cual permitió controlar la composición y estructura del material. Se utilizaron como precursores Tetraisopropóxido de titanio (TTIP) y Tetraetilortosilicato (TEOS) para obtener el sol-gel, luego se agregó PVP al 10% para facilitar la formación de las fibras por electrohilado. Una vez obtenido el compuesto nanofibrilar en verde, se sometió a un tratamiento térmico de 800°C para eliminar la materia orgánica y obtener las fases cristalinas deseadas de la Titania. Por medio de la técnica de electrodeposición se dopó el compuesto Sílica-Titania con nanopartículas de cobre en forma de dendritas, esféricas y moños, utilizando una solución de nitrato tetraamincobre (II) con un voltaje de 19.27V y tiempos de 0.75, 1, 2 y 5 minutos. El desarrollo de materiales semiconductores con partículas metálicas tiene aplicaciones en espectroscopia o fotocatalisis.

Palabras clave— Titania, Sílica, Nanofibras, Cobre, Nanopartículas.

Introducción

El desarrollo de materiales nanoestructurados dopados con nanopartículas metálicas ha generado interés en el área de espectroscopia y fotocatalisis; se emplean en la elaboración de sustratos para la técnica de amplificación de señales en espectroscopia Raman aumentada en superficie (SERS), y en el desarrollo de fotocatalizadores con mejores propiedades. La técnica de sol-gel es una ruta de síntesis química sencilla que permite obtener óxidos a partir de alcóxidos, con la elaboración de un sol y un proceso de gelificación (Carballo y Galindo, 2001). La solución sol-gel puede ser manipulada para la obtención de materiales con morfologías específicas, como fibras. Utilizar una solución sol-gel en la técnica de electrohilado, permite obtener materiales nanofibrilares, con propiedades mejoradas como una mayor área superficial (Wang *et al.*, 2012). El electrohilado, es una técnica para obtener fibras, en donde se aplica un campo electrostático de alto voltaje entre un capilar y un colector (Bhardwaj y Kundu, 2010). Una vez obtenido el material cerámico puede ser dopado con nanopartículas metálicas por medio de la técnica de electrodeposición un método electroquímico utilizado para recubrir superficies con metales a partir de una solución electrolítica (Ascolani, 2012).

Descripción del Método

Sol-gel Titania-Sílica

A partir de los precursores Tetraetilortosilicato (TEOS) y Tetraisopropóxido de titanio (TTIP) se realizó una mezcla con una relación molar Ti/Si 7:3. Luego se agrega etanol absoluto y ácido acético glacial como catalizador, en una relación volumen 1:1:1 (Wang *et al.*, 2012). Se toman 3mL del sol-gel Titania-Sílica resultante, se agita por 10 minutos y se agrega 3mL de una solución de Polivinilpirrolidona (PVP) al 10% en etanol absoluto y se agita por 30 minutos.

Compósito nanoestructurado Titania- Sílica- PVP

La mezcla Titania-Sílica-PVP se deposita en una jeringa de plástico para ser electrohilado. Los parámetros utilizados fueron: voltaje (8kV), distancia de salida de la jeringa al colector (10cm), y el flujo (0.5mL/h) (Wang *et al.*, 2012). Las fibras obtenidas a temperatura ambiente (fibras en verde) se introducen a una estufa de desecación a 100°C por 24 horas. Luego se le da un tratamiento térmico a 200°C por dos horas con una rampa de calentamiento de 2°C/min, después a temperaturas de 400, 600 y 800°C por 2 horas con una rampa de 5°C/min para cada tratamiento.

Dopado con nanopartículas de cobre

Las fibras cerámicas tratadas a 800°C se doparon con nanoestructuras de cobre por medio de la técnica de electrodeposición. Se utilizó una celda electrolítica, con una solución concentrada de nitrato tetraamincobre (II), una lámina de cobre como ánodo; y un trozo de fibras fijadas a plástico ITO con cinta adhesiva de grafito (Cabello, 2018). La solución electrolítica se preparó siguiendo la metodología de Cejkova y otros (2009). A una solución

¹ L.Q. Daniela Solorio Grajeda, estudiante de la Maestría en Ciencias Químico-Biológicas de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Cd. Juárez, Chihuahua. al199230@alumnos.uacj.mx (**autor responsable**)

² Dr. Simón Yobanny Reyes López, Profesor-Investigador de Tiempo completo en el Departamento de Ciencias Químico-Biológicas de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Cd. Juárez, Chihuahua.

concentrada de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) se le añadió hidróxido de sodio (NaOH), el precipitado formado se disolvió con hidróxido de amonio (NH_4OH) al 25%. Se utilizó un voltaje de 19.27V, los tiempos de dopado se variaron de 0.75, 1, 2 y 5 min.

Caracterización físico-química del compuesto

El compuesto o las fibras Sílica-Titania serán caracterizadas por espectroscopía infrarroja durante su evolución térmica para observar su composición de 25 a 800°C. Posteriormente con espectroscopía Raman para determinar las fases cristalinas presentes a 800°C. Las fibras serán caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) antes y después de ser dopadas. Por último, las fibras dopadas serán caracterizadas por un análisis micro elemental (EDX) para determinar la presencia de cobre.

Resultados

Se obtuvo una solución Sol-Gel-PVP de color amarilloso, la solución puede ser almacenada por una semana. La técnica de electrohilado permitió obtener fibras a temperatura ambiente de apariencia blanco amarillento, con una superficie lisa y no rugosa a simple vista. Los parámetros utilizados fueron los siguientes: Distancia 10cm, Voltaje del inyector de +5.95, Voltaje colector -1.25, un flujo de 0.7mL/h, temperatura promedio de 26°C y un porcentaje de humedad de 25%. Se analizó la evolución térmica de las fibras por espectroscopía infrarroja (IR). El espectro IR para las fibras en verde (25°C), 100°C y 200°C (figura 1) muestra bandas de 3407 cm^{-1} , a 2953 cm^{-1} , 1647 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento del grupo -OH, vibraciones de estiramiento del enlace C-H y vibraciones de estiramiento del grupo C=O, de 1500-400 cm^{-1} se observan bandas a 1540 cm^{-1} del enlace C=N, 1421 y 1289 cm^{-1} bandas de deformación para -CH₂ pertenecientes al PVP, y bandas de los óxidos de Sílica y Titania, a 940 cm^{-1} para el enlace Si-O y 420 cm^{-1} para Ti-O (Larkin, 2011).

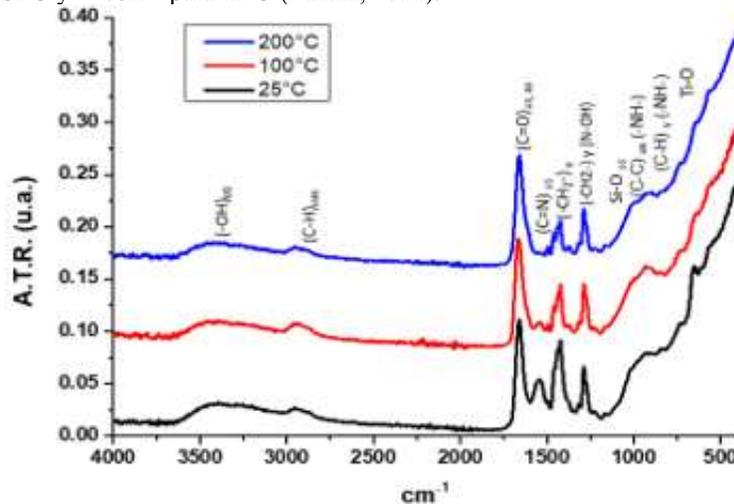


Figura 1. Espectro infrarrojo de fibras Titania-Silica-PVP a 25, 100 y 200°C

El espectro IR para las fibras tratadas a 400, 600 y 800°C (figura 2), las bandas de los óxidos son más pronunciadas, y las bandas del PVP ya no están presentes. La banda localizada a 3236 cm^{-1} se atribuye a la formación de enlaces Si-OH y Ti-OH a 400°C (Martínez-Máynez, 2015). Sin embargo, deja de apreciarse luego de los 600°C. Las bandas de vibraciones de la Sílica se localizan a 1204, 1083 y 924 cm^{-1} y para la Titania a 635 y 420 cm^{-1} (Socrates, 2004).

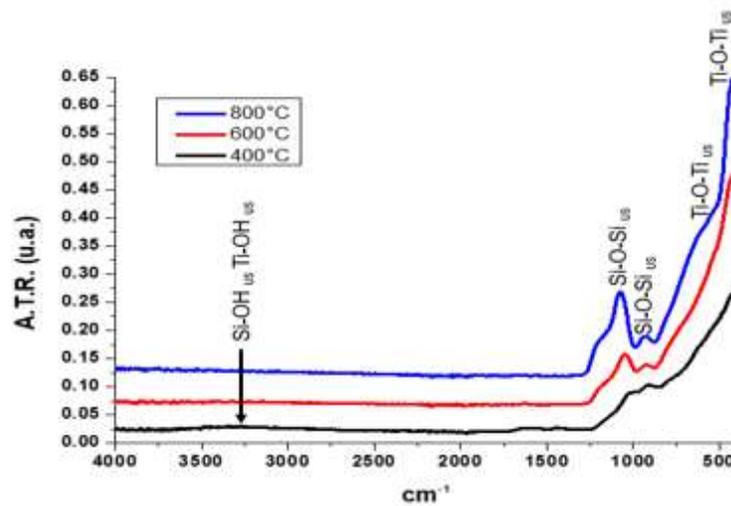


Figura 2. Espectro infrarrojo para las fibras Titania-Silica a 400, 600 y 800°C.

Las fibras tratadas a 800°C se caracterizaron por espectroscopia Raman, se observaron bandas de las fases cristalinas de la Titania (Figura 3). Las bandas a 409 y 526 cm^{-1} son modos vibracionales B_{1g} de la fase cristalina anatasa. Las bandas a 409 y 611 cm^{-1} son movimientos E_g y A_{1g} para la fase cristalina rutilo. La banda a 151 cm^{-1} se atribuye a modos vibracionales de ambas fases (Henderson *et al.*, 2006). Se ha reportado la formación de la anatasa por debajo de los 700°C y de rutilo cercano a los 700°C, la presencia de ambas fases a los 800°C se atribuye a una interferencia formada por la Sílica durante la sinterización del compuesto (Lee *et al.*, 2005).

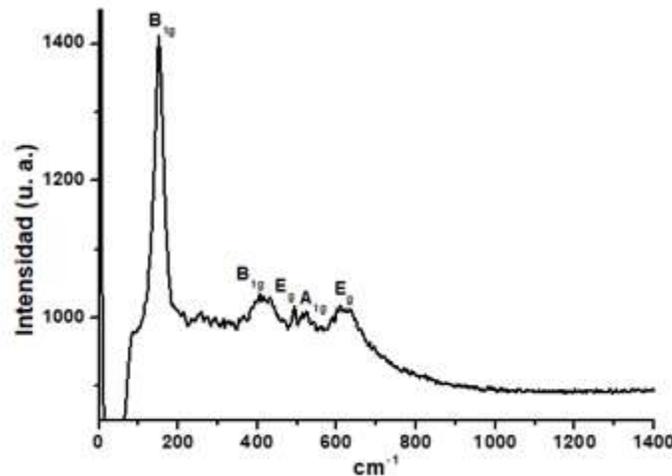


Figura 3. Espectro Raman de las fibras $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ a 800°C.

Las fibras se caracterizaron por SEM, para observar su morfología. En la Figura 4, se muestran micrografías de las fibras en verde (a) y fibras sinterizadas a 800°C (b). Conservaron una morfología lisa y sin defectos luego de ser tratadas térmicamente, sólo se presentó una disminución en el diámetro de 426 ± 78 a 331 ± 76 nm, que se atribuye a pérdida del polímero (Wang *et al.*, 2012).

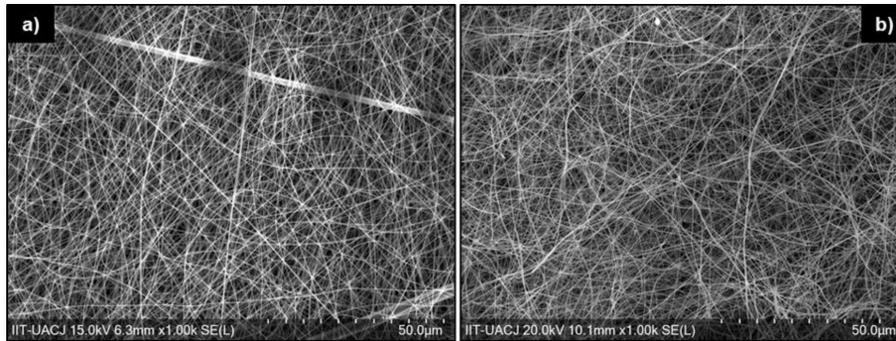


Figura 4. Micrografías SEM a 1,000x de las fibras en verde (a) y luego de ser sinterizadas a 800°C (b)

Las fibras Sílica-Titania se doparon con nanopartículas de cobre a 0.75, 1, 2 y 5 minutos, se caracterizaron por SEM/EDX para observar la presencia del cobre sobre el compósito. En la figura 5a se observan partículas de cobre con una morfología de pequeñas espigas o agujas con tamaños de 0.6-4.06µm, con un promedio de 1.94 ± 0.57 µm para las fibras dopadas a 0.75 minutos. El análisis de EDX (Figura 5b), muestra una presencia de cobre del 25%.

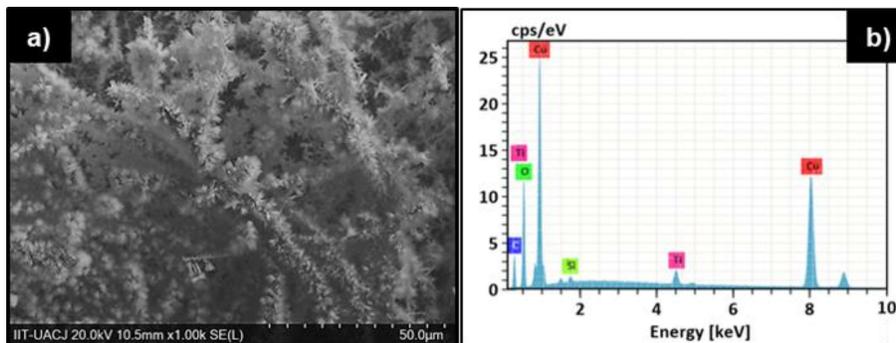


Figura 5. Micrografías SEM a 1,000x de las fibras dopadas durante 0.75 min (a) y espectro EDX (b)

En la figura 6a se presenta una micrografía SEM del compósito dopado a 1min. Se observan partículas con morfología de agujas y espigas con tamaños de 0.87-2.54 micras, dendritas de 0.95-2.6µm, partículas esféricas de 0.29-1.69µm y la formación de moños de 1.51-4.6µm. El análisis EDX (figura 6b) demostró la presencia de cobre en una proporción del 33.16%.

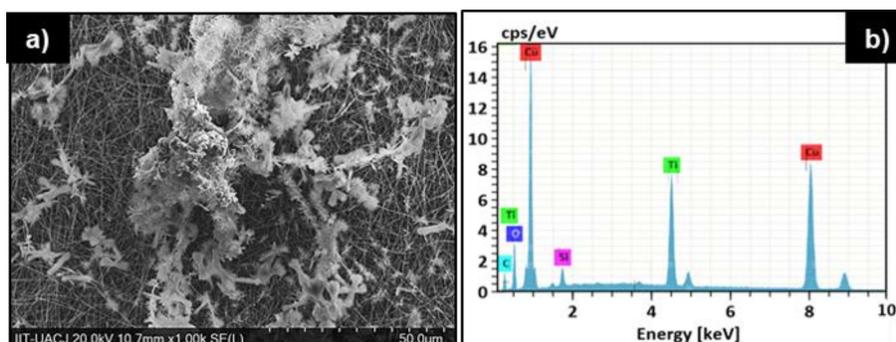


Figura 6. Micrografías SEM a 1,000x de las fibras dopadas durante 1 min (a) y espectro EDX (b)

La micrografía SEM del compósito dopado durante 2min (figura 7a) muestra cúmulos de espigas en la superficie del compósito. Con una morfología de moños de 2.07 ± 0.48 µm. También se identificó la presencia de aglomerados de partículas esféricas de 1.12 ± 0.27 µm y partículas dendríticas de 1.13 ± 0.26 µm. El espectro EDX (figura 7b) indica la presencia de cobre en una proporción de 52.20%.

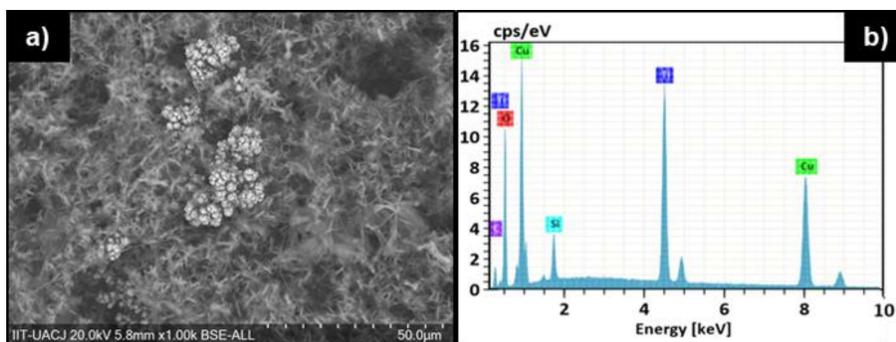


Figura 7. Micrografías SEM a 1,000x de las fibras dopadas durante 2 min (a) y espectro EDX (b)

La figura 8a muestra una micrografía SEM para las fibras dopadas por 5min. Se identifican partículas en forma de coliflor de 0.6-2.0μm, esferas de 0.006-0.17μm y moños de espigas de 1.3-2.4μm. El espectro EDX (figura 8b) indica la presencia de cobre en una proporción de 34.11%.

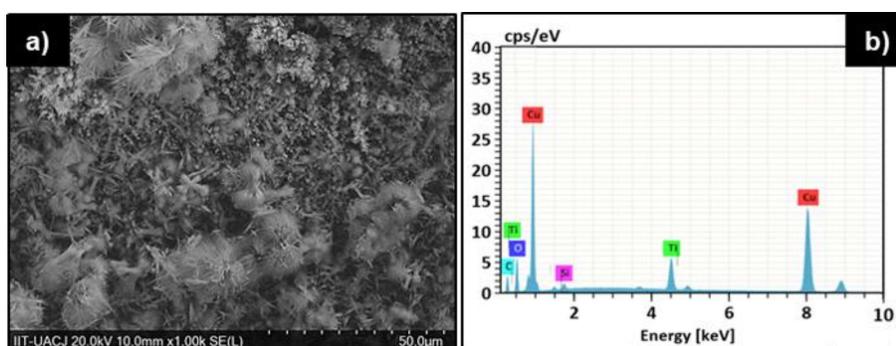


Figura 8. Micrografías SEM a 1,000x de las fibras dopadas durante 5 min (a) y espectro EDX (b)

Se ha reportado la formación de partículas de cobre con diferentes morfologías, y se atribuye a las especies de cobre formadas durante la electrodeposición. Téllez (2009) reportó la formación espigas o microfibras delgadas de nanopartículas de CuO y de partículas de Cu₂O como aglomerados de microfibras y conglomerados en forma de esferas, similares a las observadas en los compósitos dopados a 0.75, 1 y 2 minutos. Conforme se incrementó el tiempo de dopado se presentaron partículas esféricas y conglomerados como los observados en las fibras dopadas por 5 minutos. Partículas similares a las reportadas en la elaboración de soportes dopados por electrodeposición con un baño de amoníaco, las cuales presentan forma de coliflor, dendritas y esferas (Cejkova *et al.*, 2009).

Comentarios Finales

Resumen de resultados

Se obtuvieron fibras lisas y sin defectos, luego del tratamiento térmico las fibras Sílica-Titania conservaron su morfología y presentaron una reducción del diámetro de un 22.3%, atribuido a la pérdida del polímero y agua. La evolución térmica evaluada mediante IR demostró la degradación de la materia orgánica luego de los 600°C y la presencia de bandas de la Sílica y la Titania a los 800°C. La espectroscopia Raman permitió identificar las fases cristalinas presentes en el compósito tratado a 800°C, se identificaron bandas características de la anatasa y rutilo de la Titania. Por medio de SEM/EDX se determinó la presencia del cobre depositado en las fibras, en donde se observaron partículas en forma de agujas, esferas, moños, coliflor y dendritas en las fibras dopadas a 0.75, 1, 2 y 5 minutos, la morfología de las partículas se atribuye a la presencia de diferentes especies de cobre como CuO, Cu₂O, Cu(OH)₂ y Cu⁰.

Conclusiones

Las técnicas sol-gel y electrohilado permitieron la obtención de fibras Titania-Silica uniformes, lisas y libres de defectos, con un diámetro promedio de 331 ± 76 nm.

La caracterización por espectroscopía infrarroja y Raman muestra la transición de fases del material en verde al compuesto sinterizado, se identificaron las bandas características de los óxidos Sílica-Titania y de las fases cristalinas anatasa y rutilo de la Titania en las fibras a 800°C respectivamente.

La electrodeposición permitió el dopado de las fibras Sílica-Titania, las fibras dopadas a 0.75, 1, 2 y 5 minutos presentaron partículas de cobre con diferentes morfologías. Se identificaron partículas en forma de racimos de agujas, estrellas, moños y esferas conforme se aumenta el tiempo de electrodeposición.

Recomendaciones

Desarrollar fibras coaxiales, permitiría que la Titania quede en la superficie de la fibra e interfiera en una mayor interacción entre la nanopartícula de cobre y el compuesto.

Referencias

- Ascolani, J. (2012). *Noanoestructuras plasmónicas para SERS. Estudio de las propiedades fundamentales y su aplicación para detección de glicofato*. Mendoza: Universidad Nacional de Cuyo.
- Bhardwaj, N., & Kundu, S. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28, 325-328.
- Cabello, B. S. (2018). *Electrodeposición de plata sobre Sílica-Titania para la amplificación de señales en espectroscopia Raman e Infrarroja*. Ciudad Juárez: Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.
- Carballo, L., & Galindo, H. (2001). Estudio de los Procesos Sol-Gel para la obtención de un Aglutinante Apropriado para el Peletizado de Alúmina. *Revista Ingeniería e Investigación*(48), 58-59.
- Cejkova, J., Prokopec, V., Brazdova, S., Kokaislova, A., Matejka, P., & Stepanek, F. (2009). Characterization of copper SERS-active substrates prepared by electrochemical deposition. *Applied Surface Science*(255), 7864-7870.
- Henderson, M., Gibaud, A., Bardeau, J.-F., & White, J. (2006). An X-ray reflectivity study of evaporation-induced self-assembled titania-based films. *Journal of Materials Chemistry*(16), 2478-2487.
- Larkin, P. (2011). *IR and Raman Spectroscopy Principles and Spectral Interpretation*. San Diego: Elsevier.
- Lee, S., Kim, Y., Choi, S., Park, T., Joo, Y., & Lee, S. (2005). Preparation of SiO₂/TiO₂ composite fibers by sol-gel reaction and electrospinning. *Materials letters*, 889-893.
- Martínez-Máynez, H. (2015). *Obtención de soportes Sílica-Titania para amplificación de señales en espectroscopia Raman (Tesis de licenciatura)*. Cd. Juárez, México: Instituto de Ciencias Biomédicas. UACJ.
- Socrates, G. (2004). *Characteristic Group Frequencies Tables and Charts*. New York: John Wiley & Sons, LTD.
- Téllez Juárez, M. d. (2009). *SÍNTESIS DE MICRO/NANOESTRUCTURAS DE OXIDOS DE COBRE I Y II EN DISPERSIÓN COLOIDAL*. D. F.: Instituto Politécnico Nacional.
- Wang, X., Zhu, J., Yin, L., Liu, S., Zhang, X., Ao, Y., & Che, H. (2012). Fabrication of electrospun silica-titania nanofibers with different silica content and evaluation of the morphology and osteoinductive properties. *Wiley Periodicals Inc.*, 100, 3511-3517.

Notas Biográficas

La **L.Q. Daniela Solorio Grajeda** es egresada del programa de Química de la *Universidad Autónoma de Ciudad Juárez (UACJ)*, actualmente es estudiante del programa de Maestría en Ciencias Químico-Biológicas, de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Chihuahua, México.

El **Dr. Simón Yobanny Reyes López** es Profesor-Investigador de Tiempo completo en el Departamento de Ciencias Químico-Biológicas de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez. Culminó sus estudios de doctorado en la *Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México*. Ha publicado artículos en revistas internacionales indizadas y varios capítulos de libro; así como múltiples presentaciones en congresos nacionales e internacionales.