Revista Colombiana de Física, Vol. 43, No. 2 de 2011.

Síntesis De Una Matriz Nanocerámica De TiO_2 Reforzada Con Nanotubos De Carbono Mediante El Proceso De Sol-Gel

Synthesis Of A Nanoceramic TiO_2 Matrix Reinforced With Carbon Nanotubes Using The Sol-Gel Technique

J. Benavides-Guerrero [a], M. Basante-Romo [b], J. Rodríguez [c], F. Gómez [a], R. Camargo-Amado [* a]

[a] *Grupo Química y Física de Celdas de Combustible, Universidad del Valle, Cali, Colombia.*
[b] *Grupo CYTEMAC. Departamento de Física, Universidad del Cauca, Popayán, Colombia.*
[c] *College of Nanoscale Science and Engineering, University at Albany, Albany, USA.*

Recibido 19.05.10; Aceptado 25.07.11; Publicado en línea 04.09.11.

Resumen

El TiO_2 es un material cerámico capaz de absorber fotones y transformarlos en pares electrón-hueco. Tiene aplicación en múltiples procesos, entre ellos la oxidación avanzada de desechos orgánicos, la generación de hidrógeno y los tratamientos contra el cáncer. La presencia de nanotubos de carbono en el material funciona como puente entre los portadores de carga y como uniones físicas entre las nanopartículas del cerámico; dicho comportamiento abre la posibilidad cambiar las propiedades eléctricas y mecánicas del material. En este trabajo se presenta el estudio de la síntesis de una matriz nanocerámica de TiO_2 reforzada con nanotubos de carbono utilizando la técnica sol-gel. Se muestra evidencia de la formación de la fase anatasa a 500 ^oC y de rutilo a 700 ^oC. Hay evidencia de la presencia de nanotubos aún después de calcinar a 700^{o}C durante dos horas. Para ello se usó como precursor el Tetrabutóxido de Titanio (TBT) y para reforzar la matriz se adicionó nanotubos de carbono multicapa (MWCNTs) dispersos en etanol en proporciones de 0.0, 0.7, 1.4 y 2.1 % en fracción másica. La química del proceso sol-gel está basada en la hidrólisis y condensación de precursores moleculares. Para estudiar las reacciones en el sistema TiO_2-MWCNTs se utilizó espectroscopia Infrarroja de Fourier (FTIR).

Palabras Clave: Nanotubos de carbono (CNTs); MWCNTs; Nanocerámicos; Sol-gel.

Abstract

The TiO_2 is a ceramic compound able to absorb photons and to transform them into electron-hole pairs. This compound has multiple applications on different processes such as organic material oxidation agent, hydrogen generation and cancer treatment. The presence of carbon nanotubes in ceramic, works as a bridge to the charge carriers and physical connections between the ceramic nanoparticles; this behavior opens the possibility of changing the electrical and mechanical properties of the ceramic. This paper presents the study of the synthesis of a nanoceramic TiO_2 matrix reinforced with carbon nanotubes using the sol-gel technique, showing evidence for the formation of anatase phase at 500°C and rutile at 700°C. There is evidence of the presence of nanotubes even after calcination at 700^{o}C for two hours. The Titanium Tetrabutoxide was used as precursor; to reinforce the matrix, multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) were added, dispersed in ethanol with 0.0, 0.7, 1.4 and 2.1 % mass fraction. The chemical process is based on the hydrolysis and condensation of molecular precursors. To study the reactions of TiO_2-MWCNTs system, Fourier Infrared Spectroscopy was used. The presence of carbon nanotubes in the ceramic compound works as a bridge for the charge carriers and as physical joint between ceramic nanoparticles.

Keywords: CNTs; MWCNTs; Nanoceramics; Sol-gel.
PACS: 81.20.Fw; 61.48.De.

©2011. Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

[*] ruben.camargo@correounivalle.edu.co

1. Introducción

El proceso de refuerzo de una matriz cerámica busca reducir su fragilidad, para ello se ha adicionado nanotubos de carbono (CNTs). Los nanotubos de carbono están constituidos por redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas, formando tubos de carbono nanométricos con propiedades como alta resistencia mecánica a la tracción y enorme elasticidad, huecos porosos y ligeros [1][2].

Un inconveniente que se ha encontrado en el compuesto CNT-nanocerámica es lograr la homogeneidad de la mezcla, ya que la acción de las fuerzas de Van der Waals en los CNT permite la formación de cúmulos que a su vez forman poros y éstos tornan frágil al compuesto [3]. El método de sol-gel permite atenuar este inconveniente. Este método consiste en la formación de un sol, mediante una reacción de hidrólisis que luego se gelifica mediante una reacción de condensación [4]. La distribución homogénea de los nanotubos de carbono dentro de la matriz del cerámico se puede obtener mediante la mezcla de los nanotubos de carbono con el sol del cerámico, seguido por la condensación en el gel [3]. Finalmente se realiza un secado y una calcinación.

En este trabajo se estudió el efecto de agregar nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) a un compuesto nanocerámico de dióxido de Titanio, para obtener una matriz cerámica reforzada con CNT mediante el proceso de sol-gel. Se utilizó espectroscopia infrarroja para realizar el seguimiento del proceso.

2. Procedimiento experimental

Los nanocompuestos fueron sintetizados por el proceso sol-gel. El proceso sol-gel se divide en las siguientes etapas: la primera, es la formación del sol que se da en los primeros minutos de la reacción (Fig. 1). Luego empieza la etapa de gelación que ocurre durante los 3 días siguientes, reportada el espectro tomado a las 24h en la Fig.1. Posteriormente, la muestra es llevada a un proceso de secado a 100ºC y a 200ºC. La etapa final es la calcinación en la que se calientan los compuestos a una temperatura de 500ºC y 700ºC [5].

2.1. Preparación de nanocompuestos

Se utilizaron MWCNTs (cheaptubes) con diámetros de 20 a 30 nm, longitud de 10 a 30 μm, contenido de ceniza menor al 1.5 % y pureza mayor al 95 %. Las proporción de nanotubos usados en las mustras fueron 0.0, 0.7, 1.4 y 2.1 % en masa, respectivamente. Se distribuyeron en etanol anhidro (Mallinckrodt) en baño ultrasónico por tres minutos y a temperatura ambiente, en el caso de la síntesis del nanocompuesto TiO_2 sin nanotubos se emplea igualmente etanol anhidro.

Se adicionó Tetrabutóxido de Titanio (TBT), $Ti(OBu)_4$-Aldrich al 99 % y se agitó por otros tres minutos, luego se adicionó agua destilada desionizada lentamente. En el proceso se generó hidrólisis y policondensación cuando interactuó el precursor (TBT) con los reactivos etanol y agua, en porcentajes 76.34 %, 21.96 % y 1.7 % en volumen respectivamente.

El sol obtenido se llevó a un desecador por 72 horas, permitiendo la reacción de condensación.

Posteriormente se secó a 100 °C, se precalcinó a 200°C y se calcinó a 500ºC y 700°C para obtener fase anatasa y fase rutilo respectivamente como lo demuestra la literatura [6].

3. Resultados y discusión

3.1. Síntesis del nanocompuesto

Para estudiar el avance de la reacción durante el proceso sol-gel, se tomaron espectros mediante espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). En la Fig.1 se reporta el seguimiento de la reacción a lo largo del proceso.

Es importante notar que en la Fig.1 no se evidencian nuevas bandas que no sean características del proceso para obtener TiO_2[5], indicio de que los CNTs son estables a las temperaturas a las que se realiza la calcinación.

3.2. Caracterización

Para estudiar el efecto de los CNTs en la matriz se utilizó FTIR, para las diferentes etapas del proceso. Se usó un Espectrometer Thermo Electron Corporation–IR 200. Se tomaron espectros cada 15 minutos durante 90 minutos, y luego cada 12 horas hasta completar 72 horas, así como se tomaron espectros a muestras de secado, precalcinado y del calcinado.

En las Fig.1 se observan tres etapas; la primera corresponde al proceso sol-gel que ocurre durante las primeras 72 horas, las bandas anchas a 3400 cm^{-1} corresponden a grupos hidroxilos en modo de tensión, las bandas a 2960 cm^{-1} y 1470 cm^{-1} corresponden a alcanos en modo de tensión, las bandas a 1640 cm^{-1} corresponden a grupos carbonilos en modo de tensión, las bandas 1380 cm^{-1} se puede asociar a los modos para un metilo en modo de torsión, las bandas entre 400 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} son características a enlaces de titanio (TiO, Ti-OH, Ti-C) [7]. Al comparar los espectros a las diferentes concentraciones de CNTs las diferencias no son notorias.

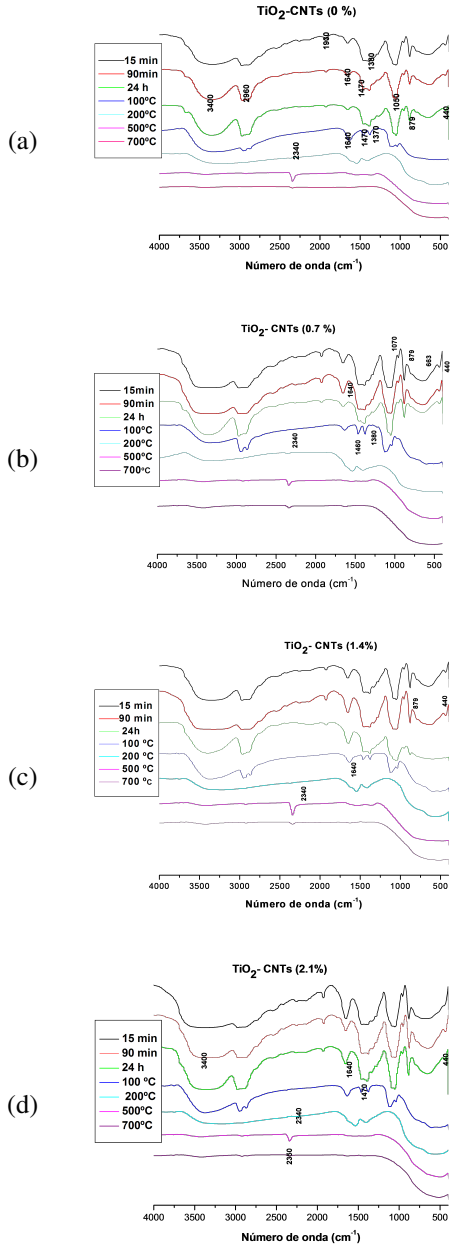


Fig. 1: Espectros FT-IR, curvas de absorbancia en función del número de onda para muestras del compuesto a concentraciones de CNTs 0.0 % (a), 0.7 %, (b),1.4 %(c), 2.1 %(d) para diferentes etapas de proceso.

Por otra parte, durante la segunda etapa que corresponde al proceso de precalcinado (100°C y 200°C) se observa que la banda a 1640 cm^{-1} se torna más intensa debido a la oxidación que se presentó por llevarse a cabo en presencia de aire. Las bandas a 1050 cm^{-1} y 879 cm^{-1} correspondientes a etanol desaparecen.

En la etapa final se presenta el calcinado; a 500 °C se forma una banda a 2340 cm^{-1} característica de la fase anatasa. Al calcinar a 700°C se observa la misma banda pero con una intensidad menor (Fig. 2).

Cuando se incrementa la fracción másica de nanotubos de carbono se aprecia la presencia de la banda 2920 cm^{-1} correspondiente a los grupos CH_2 y CH de los mismos nanotubos, igualmente el tamaño de la banda aumenta con el aumento en el porcentaje másico de MWCNTs (Fig. 2). Es evidencia de la presencia de nanotubos luego de calcinar y es acorde con la estabilidad térmica de los nanotubos aun a temperaturas tan altas como 700 ºC [3].

Las bandas correspondientes 1380 cm^{-1} están presentes a una menor intensidad por lo que se infiere que la parte orgánica se volatilizó en su mayor parte.

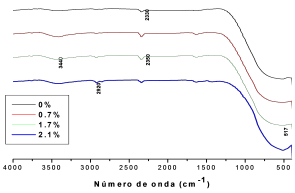


Fig. 2: Espectros FT-IR , curvas de absorbancia en función del número de onda para muestras del compuesto tratadas a 700ºC por 2 horas.

4. Conclusiones

Al comparar los espectros de las primeras 72 horas del proceso sol-gel, a las diferentes concentraciones de CNTs, las diferencias no son notorias; la presencia de la parte orgánica del precursor y del alcohol es evidente.

En el proceso de precalcinado y calcinado desaparece casi por completo la fase orgánica, sin embargo al calcinar en presencia de aire se observan unas bandas muy pequeñas de oxidación del carbono.

Los espectros evidencian la formación de fase anatasa al calcinar a 500 °C y de rutilo al calcinar a 700 °C.

El aumento de la banda 2920 cm^{-1} presente en el calcinado a 700ºC, se relaciona con el aumento del porcentaje másico de nanotubos de carbono en el compuesto nanocerámico.

Referencias

[1] Terrones M. y Terrones H., "Nanotubos de Carbono" investigación y Ciencia, N.333, Junio, 2004. p. 76-83.

[2] O'Connell M. J. "Carbon Nanotubes Properties and Applications" ed.Taylor & Francis Group, 2006.

[3] Chan B. Mo, Seung I. et al, Materials science & engineering, 395, 124-128, 2005.

[4] Livage J., et al ,"Sol–Gel Chemistry of transition metal oxides",Laboratoire de Chimie de la Matiere Condesée,CNRS(UA 302), Université Pierre et Mariae Curie, 75252 Paris Cedex 05,France.

[5] Guzmán A.M., Fernández A.M., FrancoY.,Bautista J.H., Rodríguez J.E., "Estudio de la reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de Acetilacetona", Rev. Acad.Colomb.Cienc, vol(XXXI), número 121-2007.

[6] Ochoa Y. *, Ortegón Y., Vargas M., Rodríguez J. E., "Síntesis de TiO_2, fase anatasa, por el método pechini". Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; S1 (3): 931-937

[7] Téller L., Rubio F., Peña-Alonso R., Rubio J., Seguimiento por nespectroscopia infraroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS y PDMS en presencia de TBT. Bol.Soc.Esp.ceramica y Vidrio, 43[5] 883-890 (2004).