



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

Preparación y Caracterización de Nanotubos  
de Óxido de Titanio por Síntesis Hidrotermal

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA – CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACTORES

P R E S E N T A :

MARIO MÉNDEZ CRUZ

TUTOR:

DR. JORGE RAMÍREZ SOLÍS

2006





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** Dr. José Manuel Saniger Blesa  
**Secretario:** Dr. Pedro Roquero Tejeda  
**Vocal:** Dr. Martín Guillermo Hernández Luna  
**1er. Suplente:** Dra. Aída Gutiérrez Alejandre  
**2do. Suplente:** M. en C. María Asunción Castellanos Román

Sitios donde se realizó la tesis:

Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT),  
Facultad de Química, U.N.A.M.  
Ciudad Universitaria, México, D.F.

Centro de Ciencia Aplicada y Desarrollo Tecnológico (CCADET),  
U.N.A.M.  
Ciudad Universitaria, México, D.F.

**DIRECTOR DE TESIS:**

DR. JORGE RAMÍREZ SOLÍS

**SUSTENTANTE:**

ING. MARIO MÉNDEZ CRUZ

---

FIRMA

---

FIRMA

*A Yolanda, porque por su apoyo y amor emprendí esta aventura en esta etapa de mi vida.*

*A mi Madre, la Señora Sara Cruz Herrera, porque por su amor y apoyo soy lo que soy.*

*A mi Padre, el Señor Mario Méndez Gómez, por sus enseñanzas.*

*A mis Hermanos Sara Teresa, Adolfo, Carolina y Juan Carlos Méndez Cruz, por su apoyo y cariño.*

*A mis Sobrinos Miguel Ángel, Raúl Fernando y Rubén Sebastián, por ser esos rayitos de alegría en mi vida*

# Agradecimientos

Este trabajo no podría haberse logrado sin la valiosa ayuda de las siguientes personas:

El Ingeniero Iván Puente-Lee, por su paciente trabajo en las microscopías electrónicas de barrido y transmisión.

El Doctor Rodolfo Zanella Specia, por todas las facilidades otorgadas para llevar a cabo el depósito-precipitación de oro en el material.

La Doctora Aída Gutiérrez Alejandre, por su apoyo en la medición de los espectros de Infrarrojo y Raman.

La Química Cecilia Salcedo, por su trabajo en el análisis de difracción de rayos X.

El Doctor Rogelio Cuevas García, por el apoyo dado para el uso del equipo para la determinación de áreas específicas, así como para el equipo de análisis termogravimétrico.

Mi compañera la Maestra en Ingeniería Ana Alejandra Vargas Tah, por haberme capacitado en la síntesis de los nanotubos.

El Doctor Luis Cedeño Caero, la Ingeniero Perla Castillo y el Maestro en Ciencias Roberto Contreras Bárbara, por sus valiosas observaciones.

Mi compañera la Maestra en Ingeniería Gabriela Macías Esquivel, por todo el apoyo y capacitación que muy gentilmente me dio en el uso de los diferentes equipos del laboratorio.

A CONACYT, registro No. 183293, por la beca otorgada para la realización de estos estudios de posgrado.

A DGEP, por la beca complementaria otorgada para la realización de estos estudios de posgrado.

A todos ellos ¡Muchas gracias!

# Índice

	<u>Página</u>
Resumen .....	1
Introducción .....	2
Antecedentes .....	4
Características de la titania .....	4
Nanotubos de titania .....	7
Composición de los nanotubos .....	12
Titanio como componente de los nanotubos .....	13
Trititanato ( $H_2Ti_3O_7$ ) como componente de los nanotubos .....	16
Titanato tipo lepidocrocita ( $H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4$ ) como componente de los nanotubos .....	19
Resumen.....	20
Objetivo .....	21
Hipótesis .....	21
Parte Experimental .....	22
Materias primas empleadas .....	22
Preparación de nanotubos .....	22
Depósito de nanopartículas de oro sobre los nanotubos ....	24
Caracterizaciones .....	25
Resultados y Discusión .....	28
Caracterización .....	28
Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión .....	28
Microanálisis por Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX) .....	35
Difracción de Rayos X (XRD) .....	37
Espectroscopia Raman con Transformada de Fourier... ..	44
Análisis Termogravimétrico – Térmico Diferencial (TGA-DTA) .....	47
Fisisorción de Nitrógeno .....	50
Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). ..	58

Efectos de las variables en el área específica de los nanotubos .....	60
Lavados del material .....	61
Concentración de la solución de NaOH .....	63
Tiempo de reacción .....	65
Tiempo de contacto con el ácido .....	66
Mecanismo de formación de los nanotubos .....	67
Depósito-precipitación de nanopartículas de oro sobre nanotubos de óxido de titanio.....	77
Conclusiones .....	86
Apéndices.....	89
Apéndice I. Cálculos de propiedades texturales.....	89
Cálculo del área superficial por el método de BET .....	89
Cálculo de la distribución de tamaño de poro por el método de BJH .....	92
Apéndice II. Cálculos de la geometría de los nanotubos .....	97
Cálculo de la longitud de una espiral.....	97
Cálculo del diámetro aparente del nanotubo .....	98
Referencias .....	100

# Resumen

Un nuevo método para producir nanotubos partiendo de titania ( $\text{TiO}_2$ ) mediante una síntesis hidrotérmica fue estudiada en este trabajo. Los nanotubos obtenidos tienen un diámetro externo de 12 – 26 nm, un diámetro interno de 9 – 16 nm y una longitud de varias decenas de micras; por lo que el área superficial se incrementa notablemente con respecto a la titania, llegando a tener más de 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , contra 55  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente. Al ser un material de reciente descubrimiento (1998), ha habido controversia acerca de su composición y su mecanismo de formación, por lo que estos aspectos se trataron en este trabajo, mediante la caracterización con técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Determinación de propiedades texturales por Fisisorción de Nitrógeno, Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman y Análisis Termogravimétrico.

Se buscaron evidencias por microscopía electrónica de barrido del mecanismo de formación de los nanotubos. También se evaluaron sus propiedades por el efecto de la calcinación, ya que se busca el uso de estos nanotubos como soporte catalítico. Así mismo, se probó una técnica para la decoración con oro en la superficie de los nanotubos mediante el método de depósito-precipitación con urea con miras a usar posteriormente este material como catalizador.

# Introducción

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), también conocido como titania, es un material de gran importancia en Catálisis, ya que puede ser utilizado como catalizador, soporte, promotor o aditivo [1]. La versatilidad de la titania se debe entre otras cosas a su estabilidad mecánica, su carácter semiconductor, su facilidad de obtención y a su bajo costo. Sin embargo la titania presenta un problema de aplicación en Catálisis: su área superficial es baja. El área específica es una característica deseable para obtener un catalizador que sea económicamente viable, ya que altas áreas superficiales permiten tener catalizadores y lechos catalíticos pequeños, lo que disminuye costos fijos y evita costos altos de operación [2].

El área superficial de la titania depende en gran manera del tamaño de partícula; por ejemplo, la titania comercial P-25 presenta un área superficial de  $45 \text{ m}^2/\text{g}$  aproximadamente, con un tamaño de partícula de 25-30 nm. Una estrategia para compensar este inconveniente es el uso de soportes inertes (catalíticamente hablando) con grandes áreas superficiales depositando la titania en ellos (por ejemplo la titania soportada en alúmina, MCM-41 o SBA-15) [69-71].

Una alternativa de solución es la de producir un soporte de titania de alta área superficial en la cual se pueda depositar directamente los metales eliminando el uso de un soporte inerte. En los últimos años se han venido desarrollando diferentes métodos de preparación de materiales basados en titania cuya estructura microscópica es en forma de nanotubo. Estos métodos son electroquímicos [3-4], por replicación [5], métodos de sol-gel [6-8], y uso de

agentes “templantes” o plantillas [9-11]. Recientemente fue anunciada una nueva técnica de preparación de nanotubos de titania que no requiere de plantillas y que es de fácil aplicación, obteniéndose materiales con área específica de 400 m<sup>2</sup>/g aproximadamente [12] y en la que los nanotubos de titania poseen diámetros de entre 8 y 10 nanómetros y longitudes de varias decenas de micras, ubicándose estos materiales en la categoría de mesoporosos.

# Antecedentes

## Características de la titania

La titania es un óxido metálico muy usado en la industria en diferentes áreas, como por ejemplo es el principal pigmento blanco usado a nivel mundial, además se emplea en la producción de plásticos, esmaltes, fibras artificiales, material electrónico y caucho [1]. En Catálisis, la titania es un buen catalizador para reacciones como la descomposición fotoquímica del agua, en el proceso Claus, en acilación Friedel-Crafts (en su versión modificada con sulfato), entre otras [1]. Por otro lado, por sus buenas propiedades mecánicas y bajo costo, la titania es muy usada como soporte para catalizadores. En Catálisis la titania tiene diferentes usos como [1]:

- Aditivo: por ejemplo, en el soporte de alúmina para la reacción de hidrodesulfuración de combustibles (HDS).
- Promotor: por ejemplo, en la hidrogenación de CO con metales nobles.
- Catalizador: por ejemplo, en la descomposición de agua (fotocatálisis) o en la reacción Claus (Catálisis Heterogénea).
- Soporte: por ejemplo, Au/TiO<sub>2</sub> (para metales), o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> (para óxidos).
- Electrodo para tratamiento de agua.

Cuando hablamos de titania como soporte o como catalizador, tenemos un inconveniente en el área superficial, la cual no es muy grande comparada con

otros soportes; por ejemplo, la versión comercial de titania de Degussa (P-25) tiene un área superficial de 45 m<sup>2</sup>/g contra 250 m<sup>2</sup>/g de la  $\gamma$  -alúmina y de 800 a 1000 m<sup>2</sup>/g del SBA-15 (sílice). Una alta área superficial equivale a un lecho catalítico más pequeño, lo que significa menores caídas de presión, es decir menores costos de inversión y de operación en una planta química [2].

Los tres polimorfos o estados cristalinos más importantes del dióxido de titanio son brookita, rutilo y anatasa. La primera no tiene mucho interés en Catálisis; el rutilo es la estructura más estable de las tres y la más abundante en la naturaleza, pero al igual que la brookita, su importancia en catálisis tampoco es muy grande debido a su baja área superficial, y por ende su baja actividad catalítica pero por su estabilidad es muy fácil encontrarlo cuando se sintetiza al otro polimorfo, anatasa. Ésta es el polimorfo más activo de los tres catalíticamente hablando, pero es metaestable ya que si se calienta a más de 600°C sufre una transformación en su estructura cristalina que lo lleva a convertirse en rutilo. Cuando se efectúa la síntesis de titania, es común encontrar un porcentaje de rutilo mezclado con anatasa, aunque esto se puede controlar si la síntesis se hace por el método de sol-gel. Esto se puede lograr si durante la síntesis se obtienen tamaños de partícula de hidróxido de titanio de menos de 10 nm de diámetro, que al calcinarlas se obtendrá titania en su forma de anatasa, ya que ésta tiene una energía de superficie menor a la del rutilo [13].

En la figura 1 se presentan las estructuras cristalinas de anatasa y rutilo; en la tabla 1 se presenta las características cristalográficas de ambos polimorfos.

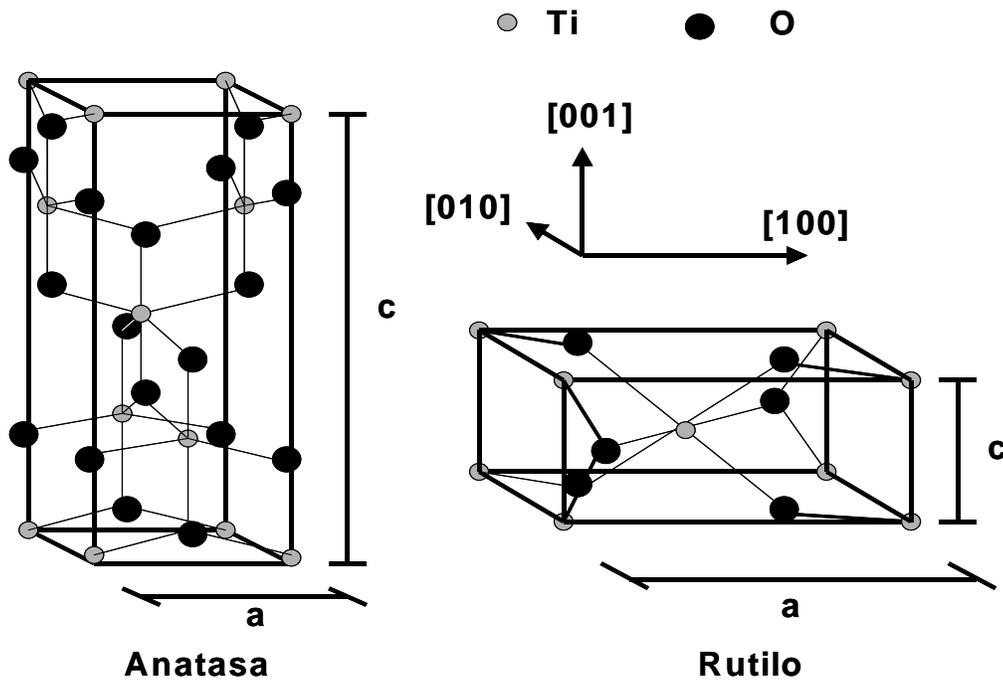


Figura 1. Estructura cristalina de las fases anatasa y rutilo; tomada de la ref.[13]

	Rutilo	Anatasa
Fórmula	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal
Grupo espacial	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i> (No. 136)	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i> (No. 141)
Parámetros de red		
a (pm)	459.37	378.45
c (pm)	295.87	951.43
Z	2	4

Tabla 1. Datos cristalográficos básicos de rutilo y anatasa, tomados de las referencias [14, 68].

## Nanotubos de titania

Por sus propiedades y características novedosas, el desarrollo de materiales nanoestructurados ha tenido un gran interés en los últimos años. Se han sintetizado nanoestructuras a partir de materiales tales como carbono [23],  $WS_2$  [24], BN [25],  $B_xC_yN_z$  [26],  $MoS_2$  [27],  $Al_2O_3$  [28-29],  $W_xMo_yC_zS_2$  [30],  $VO_x$  [31],  $ZrO_2$  [32] y  $TiO_2$  [15-22]. Se han reportado diferentes “nanoestructuras” de la titania, tales como nanofibras [15], nanocristales [16], nanoalambres [15], nanocintas [15, 17], nanopartículas [18], “nanobigotes” (nano- $TiO_2$  whiskers) [19-20], titania mesoporosa [21-22] y nanotubos [3-12].

Para la síntesis de nanotubos de titania se han reportado diferentes métodos, los cuales se mencionan brevemente a continuación:

- **Método electroquímico:** Consiste en someter a una lámina de titanio metálico que actúa como ánodo en una solución ácida a un proceso electroquímico; después de este tratamiento se forman en la superficie de la lámina nanotubos de titania de 20-100 nm de diámetro y de 200 nm de longitud [3-4].
- **Método de plantilla o “template”:** El punto medular de este método es el uso de una plantilla o agente “templante”, por lo general una lámina de alúmina tratada electroquímicamente, cuya característica principal es que está formada por canales o poros uniformes de diámetro controlable entre 10 y 100 nm de diámetro. Esta plantilla está unida a un sustrato, por lo general de sílice, y es expuesta ya sea en solución a un precursor de titania [9, 11] o por el precursor en forma de vapor [10] para que la titania condense en las paredes de los poros de la alúmina, de tal manera que sólo quedan recubiertas sin llegar a llenar el poro. Después, la alúmina es retirada por la acción de una solución de NaOH, para que queden sólo los nanotubos de titania unidos al sustrato de sílice, que pueden medir de 10 a 200 nm de diámetro y varios cientos de nanómetros de longitud.

- **Método de replicación:** Esta es una variación del método anterior, en donde se parte de la plantilla de alúmina, a la cual se le aplica por evaporación una película de oro de 100 Å de espesor, para después polimerizar sobre ella polimetilmetacrilato (PMMA). Una vez hecho lo anterior, se trata la plantilla con una solución de NaOH para eliminar la alúmina, con lo que queda un negativo de los poros hecho de PMMA cubierto con una película de oro; entonces por “electroless” se incrementa el tamaño de la película de oro. Ya en estas condiciones el negativo es sometido a un proceso de depósito electroquímico en donde se emplea un precursor de titanio ( $\text{TiCl}_3$ ), que forma una capa de titania alrededor de los negativos. Una vez logrado esto, se disuelve el negativo con acetona, quedando los nanotubos unidos al sustrato de oro [5]. En la figura 2 se muestra el diagrama esquemático del proceso.

**Método sol-gel:** Este es un método que usa plantillas, pero a diferencia de los métodos mencionados, no usa alúmina anodizada, sino que emplea un surfactante (laurilamín hidrocloreuro o LAHC) [6-7] o un gel (dibenzo-30-corona-10-colesterol anexado gelador neutral) el cual adopta la forma de tubo [8]. Sobre estos tubos se deposita la titania originada por sol-gel a partir de un precursor, ya sea tetraisopropóxido de titanio, tetra-n-butil-ortotitanato o por tetraisopropil ortotitanato. Posteriormente se calcina la muestra para eliminar la plantilla, formando nanotubos que pueden tener diámetros desde 12 nm [6], hasta 500 nm [8]. Además pueden obtenerse microtubos de hasta 8 micras de diámetro [7].

**Síntesis hidrotermal:** En 1998 fue reportada la preparación de nanotubos de titania por síntesis hidrotermal [12]. Esta técnica difiere de las anteriores, en que se pueden obtener estructuras en forma tubular por un método simple y económico. Estos tubos miden aproximadamente 5 nanómetros de diámetro interno y 9 nm de diámetro externo, y varias decenas de micras de longitud (ver figura 3). A este reporte siguió una serie de publicaciones acerca del tema que indica el gran interés que suscitó este material [15, 20, 33-54].

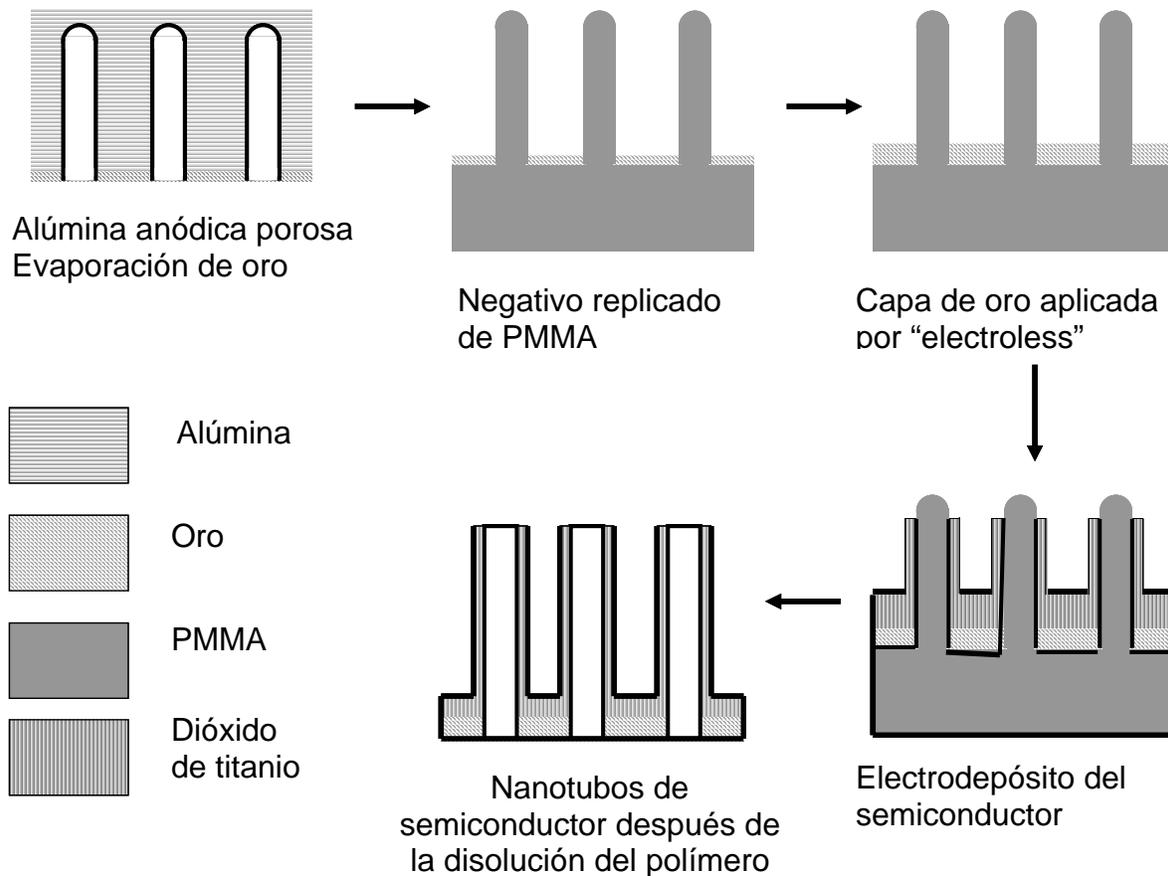
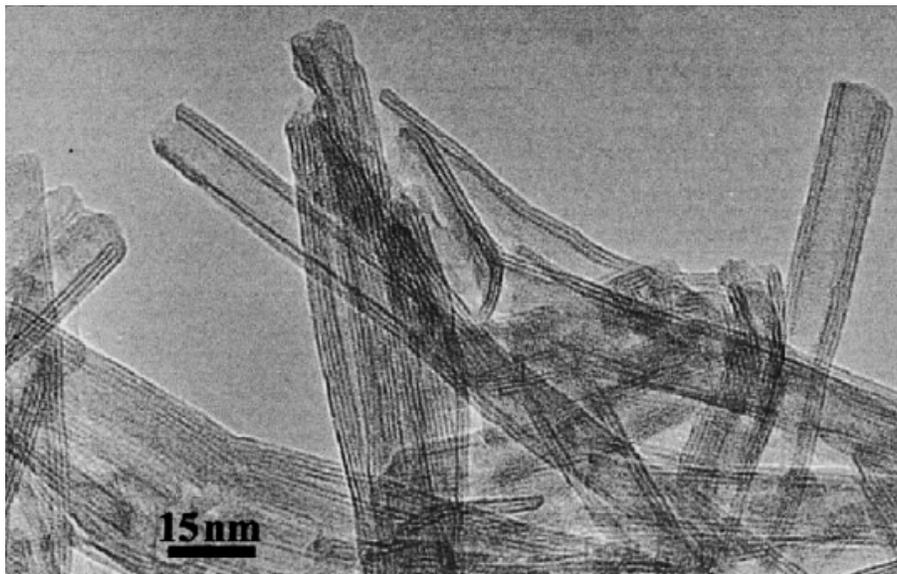


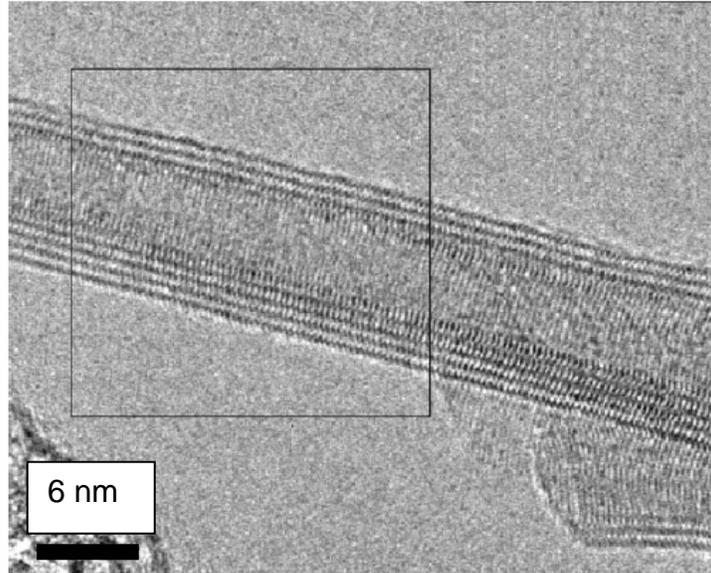
Figura 2. Esquema del método de replicación para sintetizar nanotubos de titanía. Tomado de la ref. [5].

Entre las características de este material se ha reportado que son estructuras cuyos extremos están abiertos y las paredes presentan varias capas, con separaciones de 0.78 nm [13] (ver figura 4). Estos nanotubos poseen una estructura claramente cristalina sin necesidad de una calcinación previa como lo demuestran los difractogramas de XRD obtenidos de este material [15, 36, 42]. También presentan altas áreas superficiales de más de 200 m<sup>2</sup>/g [12], aunque este dato no siempre es reportado. Para confirmar que de hecho sí se tiene una estructura tubular, algunos investigadores han obtenido imágenes de la vista frontal de los nanotubos (Figura 5) [34, 36-38, 43].

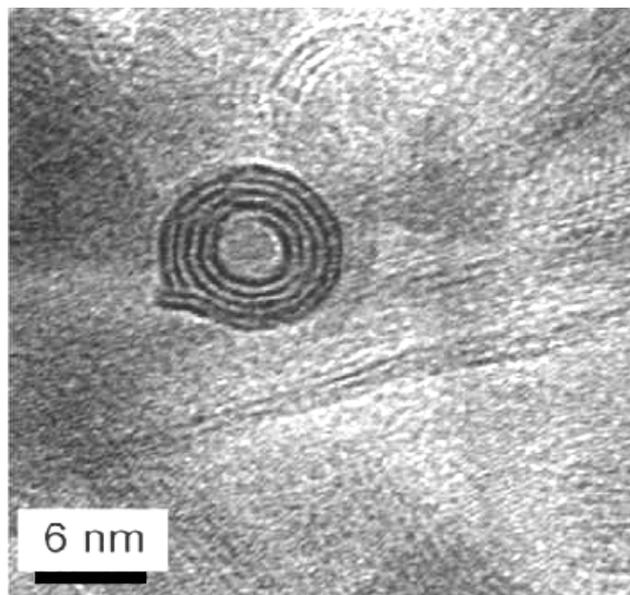
La técnica de preparación por síntesis hidrotérmal de los nanotubos consiste en mantener en suspensión titania (de preferencia en fase anatasa) en una solución concentrada de hidróxido de sodio (10 M); la mezcla se calienta en un recipiente cerrado, por lo general de teflón dentro de un autoclave, hasta una temperatura de entre 110° y 180°C durante un periodo que puede ir de las 20 a las 72 horas. Pasado este tiempo el autoclave se enfría, obteniéndose un precipitado blanco, que se lava con agua desionizada y una solución de ácido clorhídrico (0.1 M) para finalmente lavarlo sólo con agua desionizada hasta que el líquido del lavado alcance un pH de 5. Por último, el material es secado, ya sea a vacío a temperatura ambiente o en estufa a 100°C.



*Figura 3. Micrografía TEM de nanotubos de óxido de titanio reportados por Yuan et al [15]. En la imagen se aprecian las paredes de la estructura, lo que da un indicio de la naturaleza tubular del material.*



*Figura 4. Micrografía TEM de un nanotubo de óxido de titanio obtenida por Chen et al [37] en la que se observa que las paredes del nanotubo están formadas por varias capas, en este caso tres en la parte superior y cuatro en la parte inferior.*



*Figura 5. Imagen de HRTEM de la vista en sección transversal de un nanotubo, obtenida por Wang et al [38], donde se puede ver que las paredes se forman por enrollamiento.*

Todos los métodos para la síntesis de nanotubos de titania presentados tienen ciertas desventajas, como por ejemplo los procesos largos y caros como los métodos de replicación, de plantilla o sol-gel. Los diámetros grandes y longitudes pequeñas de los nanotubos obtenidos con los métodos electroquímico y de plantilla, lo que disminuye el área superficial del material. De todos los métodos presentados, sólo la síntesis hidrotérmica es una técnica simple, que pudiera tener una buena reproducibilidad del material y que ofrece un área superficial mayor gracias a las dimensiones de las estructuras obtenidas. Además este método, a diferencia de los de plantilla, replicación y electroquímico, no tiene una limitación para la cantidad de material a preparar, lo que nos permite sintetizar nanotubos en grandes cantidades. Todas estas características lo hacen un material viable para ser un soporte catalítico.

Pese a que ya se han publicado varios reportes acerca de este material [12, 15, 20, 33-54], la gran mayoría de ellos tiene un enfoque de ciencia de los materiales o cristalográfico, y hasta ahora no hay un trabajo que tenga un enfoque a la catálisis, principalmente en lo concerniente a cómo se afecta el área superficial del material por las diferentes variables de operación. En este trabajo se va a profundizar en estas cuestiones. También existen discrepancias entre los diferentes investigadores acerca del mecanismo de formación de los nanotubos así como de su composición; por esta razón, se va a hacer una revisión de las propuestas hechas por los diferentes equipos de investigación acerca de la composición de los nanotubos, la cual está ligada a su mecanismo de formación.

## **Composición de los nanotubos**

En este aspecto los investigadores no se han podido poner de acuerdo, ya que cada equipo de investigación presenta sus pruebas a favor de una u otra composición. Estas pruebas se centran en espectros de difracción de rayos X

(XRD), difracción de electrones, microanálisis de superficie y resonancia magnética nuclear (NMR).

Son tres las posibles composiciones de los nanotubos propuestas hasta ahora:

- Titania ( $\text{TiO}_2$ )
- Trititanato ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ )
- Titanato tipo lepidocrocita ( $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$ , donde  $x \sim 0.7$  y  $\square$  es un sitio vacante)

### **Titania como componente de los nanotubos**

Uno de los trabajos en donde se da una explicación más formal del por qué de esta composición para los nanotubos es el de Yao y colaboradores [43], aunque ya desde Kasuga y colaboradores [12] se venía haciendo la misma propuesta. Básicamente, los autores afirman que cuando la titania está en contacto con el hidróxido de sodio (NaOH), sufre un proceso de exfoliación formando cristalitas en forma de láminas planas individuales de anatasa; a temperaturas mayores a  $90^\circ\text{C}$  estas láminas se apilan formando una capa. En ambas caras de las láminas hay muchos enlaces “colgantes” (enlaces de átomos superficiales de un cristal que no se enlazan con otro átomo, lo que produce un defecto en el material) que se saturan cuando están en solución y el número de estos enlaces se incrementa cuando aumenta la temperatura, lo que activará la superficie de la lámina.

Por otro lado, una lámina es *per se* una estructura inestable debido a que su relación superficie a volumen es alta, lo que equivale a tener una alta energía del sistema; por lo anterior la lámina tenderá a enrollarse para así disminuir el número de enlaces “colgantes” y con ello la energía del sistema.

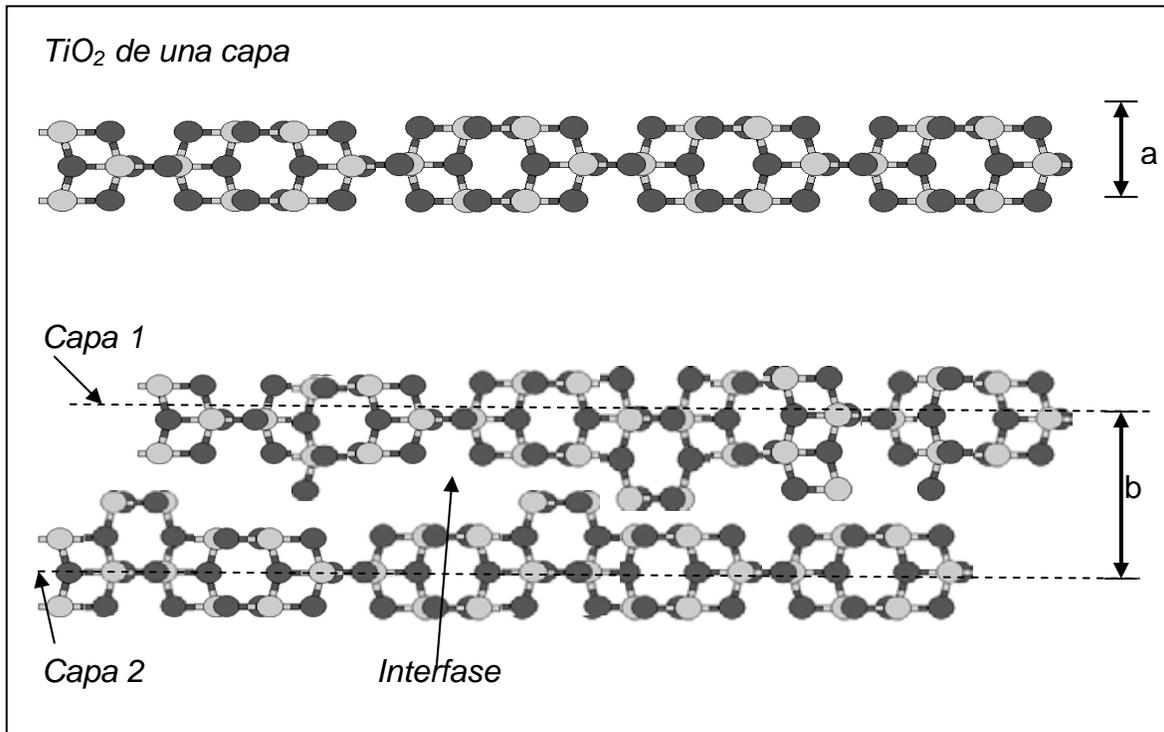


Figura 6. Esquema de una capa individual de anatasa y la estructura de la pared de un nanotubo formado por láminas individuales, según el modelo propuesto por Yao y colaboradores [43]. La distancia "a" es igual a 0.3784 nm y la "b" a 0.7568 nm.

La pared del nanotubo estará formada por varias capas de anatasa entre las cuales hay una interfase que contiene una alta densidad de defectos (Figura 6), y si consideramos un espesor de lámina de 0.3784 nm, la separación mínima entre lámina y lámina será de 0.7568 nm, que es un valor semejante al de 0.78 nm reportado para la separación de las capas en la pared del nanotubo.

Considerando que la periodicidad en la anatasa en [001] es mayor (0.9515 nm) que en [100] y que en [010] (ambos de 0.3784 nm), el curvamiento de las láminas debe ser más fácil en [001] al someterlas a una menor tensión.

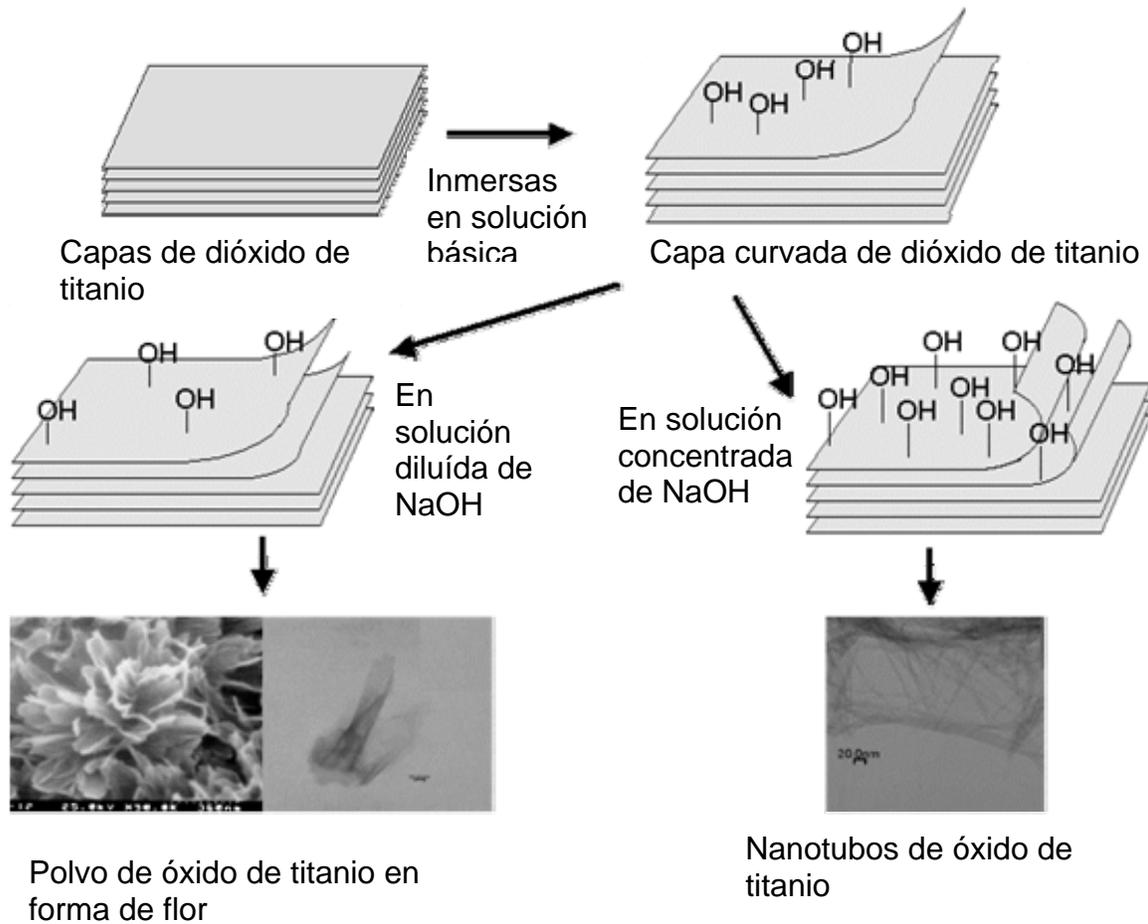


Figura 7. Esquema que representa el mecanismo de formación de nanotubos propuesto por Y.-F. Chen y colaboradores (tomado de la ref. [41]).

Otro mecanismo propuesto considerando a la titania como componente de los nanotubos es el de Chen y colaboradores [41]; estos autores consideran que la anatasa forma una estructura semejante a la de un apilamiento de hojas papel. Cuando la estructura está inmersa en la solución alcalina, los enlaces “colgantes” de la superficie del óxido de titanio reaccionan con los iones hidroxilo, provocando el encurvamiento de la hoja el cual va a depender de la concentración de hidróxido de sodio en la solución: para lograr que el encurvamiento sea tal que se obtengan

nanotubos es necesario que la concentración de NaOH sea 10 M. Con una concentración 5 M se obtienen estructuras semejantes a flores (Figura 7).

### Trititanato ( $H_2Ti_3O_7$ ) como componente de los nanotubos

Algunos autores han sugerido que el material que forma los nanotubos es alguna especie de titania protonada ya que los difractogramas de rayos X (XRD) no coinciden con el de titania [34] (Figura 8).

Una de las propuestas en este sentido con más pruebas a favor es la hecha por Du y colaboradores [34, 36-37] en la que se propone que los nanotubos están formados por un titanato protonado, el trititanato ( $H_2Ti_3O_7$ ).

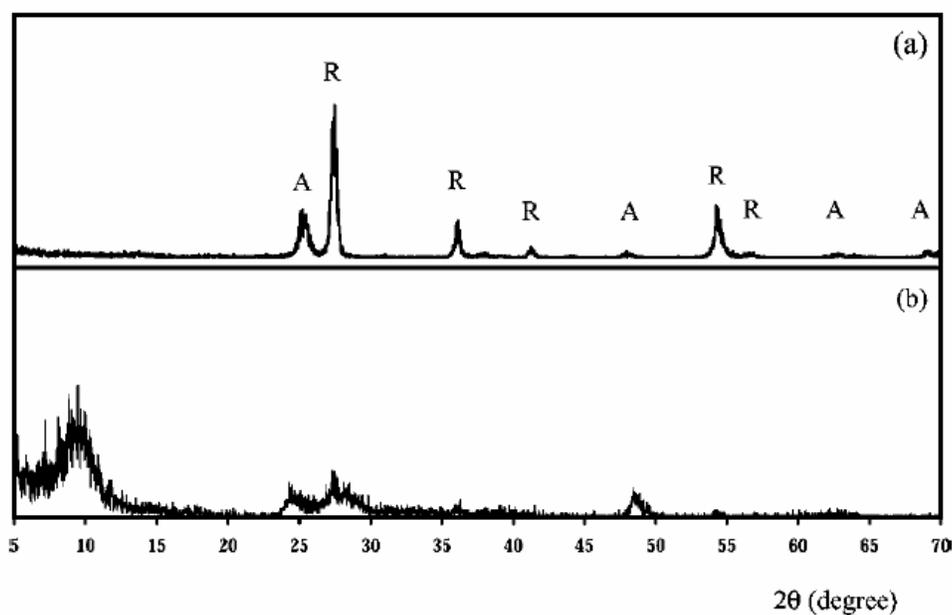


Figura 8. Difractogramas XRD obtenidos por Du y colaboradores de titania (a) y de los nanotubos obtenidos por ellos (b). Las letras A y R indican las señales de anatasa y rutilo respectivamente (Tomada de la ref. [34]).

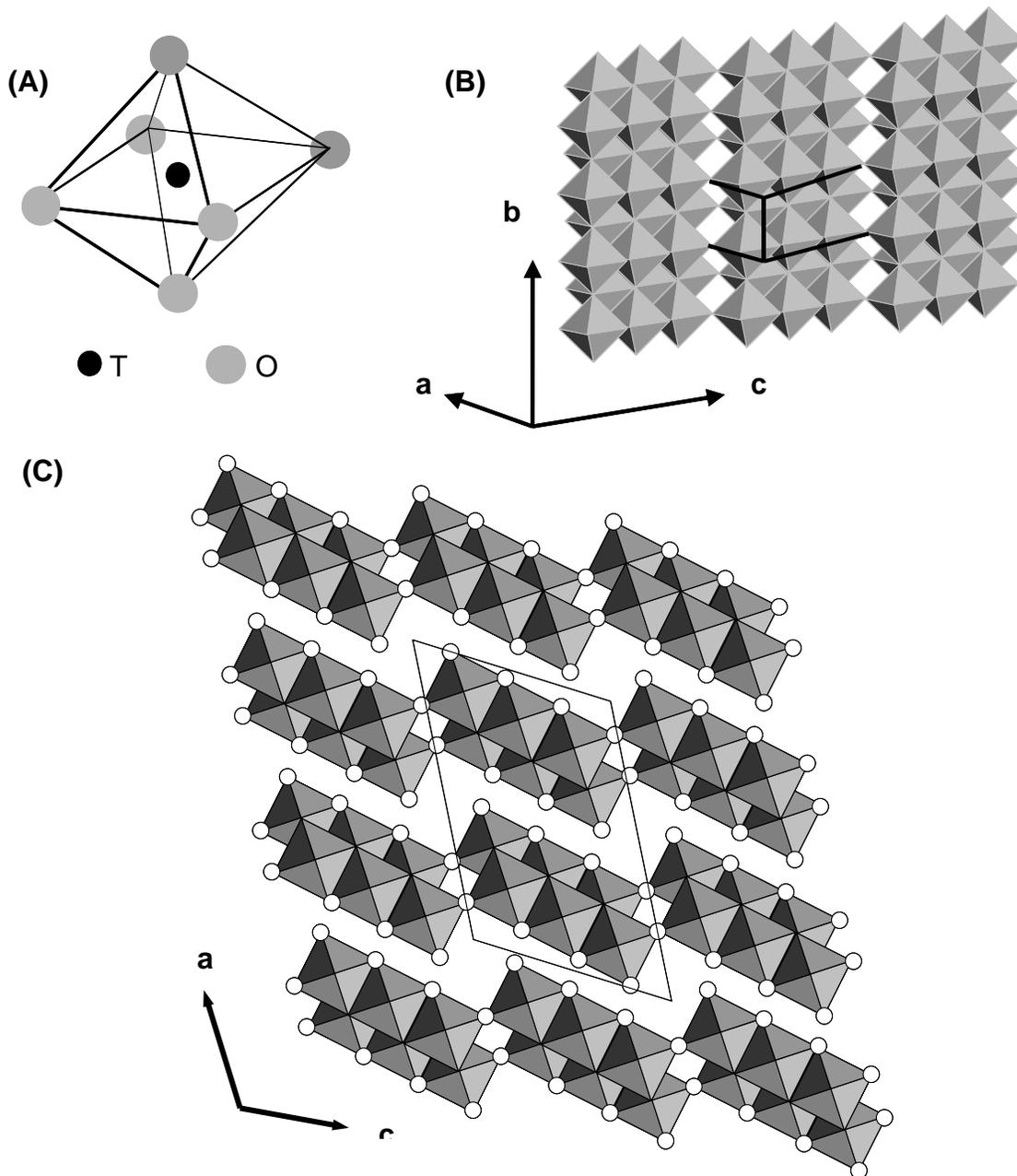
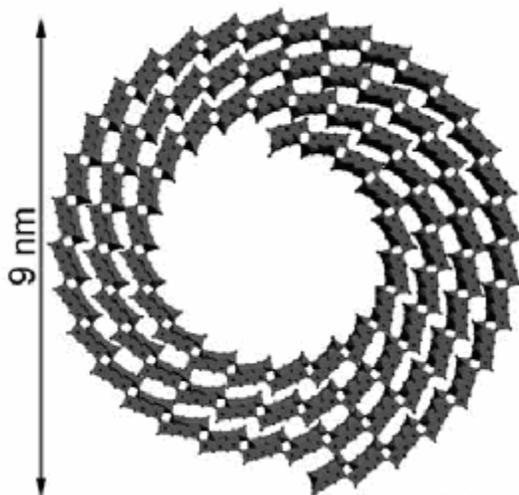


Figura 9. Modelos estructurales de trititanato ( $H_2Ti_3O_7$ ), el cual tiene como base octaedros (A) de  $TiO_6$ , los cuales se agrupan en cintas o bloques de tres octaedros en zigzag (B) (en esta imagen se omitieron los hidrógenos para mayor claridad); las líneas negras representan la celda unidad; y en (C) tenemos una vista diferente en donde se muestra la celda unidad (líneas negras) junto con los hidrógenos (círculos blancos). (Imágenes basadas en la ref. [37]).

Estos autores proponen que durante la reacción, la titania y el hidróxido de sodio reaccionan para formar una fase intermedia altamente desordenada que contiene sodio, titanio y oxígeno; se forman cristales tipo trititanato de sodio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) que estarían formados por láminas apiladas en la fase desordenada, pero no son estables en un ambiente de agua en ebullición, y como existe un exceso de iones sodio ( $\text{Na}^+$ ) entre las láminas, son expulsadas del nanocristal y curvadas naturalmente, formando los nanotubos y dando lugar a la formación del trititanato ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) en esta etapa. Todo este proceso se llevaría a cabo durante la reacción, y no durante los lavados, como afirma Kasuga [12].

Es sabido que el trititanato tiene una estructura cristalina en forma de cinta, compuesta por tres octaedros unidos en sus aristas, y cada octaedro está formado por un átomo de titanio en el centro y seis de oxígeno, cada uno en los vértices [13, 55-56] (Figura 9 A). Estas cintas se encuentran escalonadas en zigzag, de tal manera que comparten aristas la cinta superior con la inferior, tal como se puede observar en la Figura 9 B.



*Figura 10. Modelo estructural de un nanotubo de trititanato. Cada bloque está formado por una “cinta” de tres octaedros de  $\text{TiO}_6$ , y en las esquinas de los bloques están los hidrógenos (imperceptibles en esta imagen). Tomado de la ref. [37].*

Estos bloques forman láminas alineadas de tal forma que se apilan (Figura 9 C). El hecho de que las cintas de octaedros se unan por las esquinas permite que haya cierta movilidad en el enlace, lo que se traduce en el encurvamiento de la lámina, tal como se puede apreciar en la figura 10.

### **Titanato tipo lepidocrocita ( $H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4$ ) como componente de los nanotubos**

Esta propuesta de Ma y colaboradores [42] es una variante de la anterior. Dichos autores encontraron ciertas particularidades en los nanotubos cuando los caracterizaron, especialmente en la difracción de rayos X (XRD) que los hizo pensar en que el material no debía estar necesariamente compuesto por trititanato. Esto se debe a que cuando la señal más fuerte del patrón de XRD de los nanotubos fue observada en  $d = 0.926$  nm [37] y fue asignada al plano 001 del trititanato ( $d = 0.901$  nm), esta señal debería ser muy pequeña comparada con la del plano 200 ( $d = 0.786$ ) del trititanato, el cual no se observa en el patrón de los nanotubos [42].

En investigaciones anteriores se ha observado que ciertos titanatos protónicos tienden a formar nanoláminas lamelares por exfoliación a través de una ruta de química “suave” [16]; dichos titanatos tendrían la fórmula  $H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4$  ( $x \sim 0.7$ ,  $\square$  : lugar vacante). En el trititanato, las láminas están escalonadas (ver fig. 9 C), en este material se formarían láminas bidimensionales, en donde los octaedros de  $TiO_6$  compartirían aristas, a semejanza con el trititanato. Ma y colaboradores establecen que el material tiene láminas bidimensionales del tipo de la lepidocrocita,  $\gamma$ -(FeOOH), como se observa en la figura 11; por lo que este material sería un titanato tipo lepidocrocita.

Durante la etapa hidrotermal es probable que se forme un titanato de sodio isoestructural de la lepidocrocita, y subsecuentemente durante los lavados se llevaría a cabo un intercambio de iones  $Na^+$  con  $H^+$  para dar  $H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4$  y simultáneamente enrollarse para dar nanotubos.

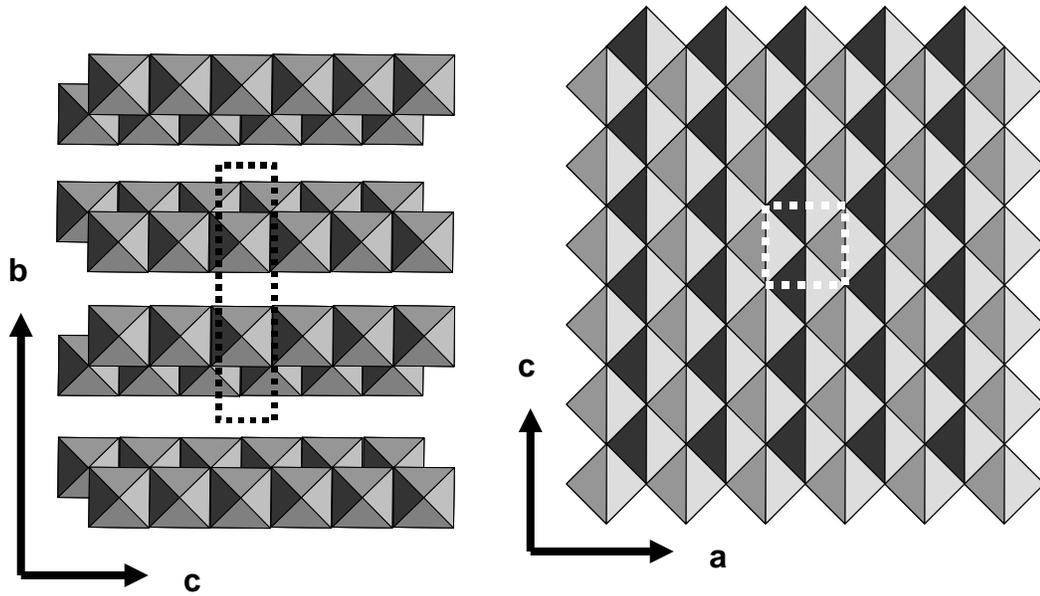


Figura 11. Dos perspectivas del modelo estructural del titanato tipo lepidocrocita  $H_xTi_{2-x/4}O_4$ . Las líneas punteadas indican la celda unidad. Basado en la referencia [42].

## Recapitulación

Se ha visto que existen diferentes métodos para preparar nanotubos de titanio, como son el método de plantillas, el electroquímico, por replicación, por sol-gel y por síntesis hidrotérmica. Para la síntesis de nanotubos se busca un método que sea simple, reproducible, que permita preparar grandes cantidades de material (en teoría, en el orden de kilogramos) y que se puedan lograr altas áreas superficiales. La síntesis hidrotérmica es el método que cumple con estos requisitos, que permitirá soportes y catalizadores a partir de nanotubos de óxido de titanio. Por ello, se expone el siguiente:

## **Objetivo**

Preparar por síntesis hidrotermal y caracterizar nanotubos de óxido de titanio para obtener un material con áreas específicas altas de más de 300 m<sup>2</sup>/g y estabilidad térmica razonable a 300°C para que pueda ser utilizado como soporte catalítico.

## **Hipótesis**

Por medio de la síntesis hidrotermal y ajustando algunas variables de operación será posible obtener nanotubos de titania que cumplan con los requerimientos para ser utilizados como soportes catalíticos: poseer un área específica mayor a 300 m<sup>2</sup>/g y que sus propiedades texturales tengan variaciones de no más un 20% después de calcinar a 300°C.

# Parte Experimental

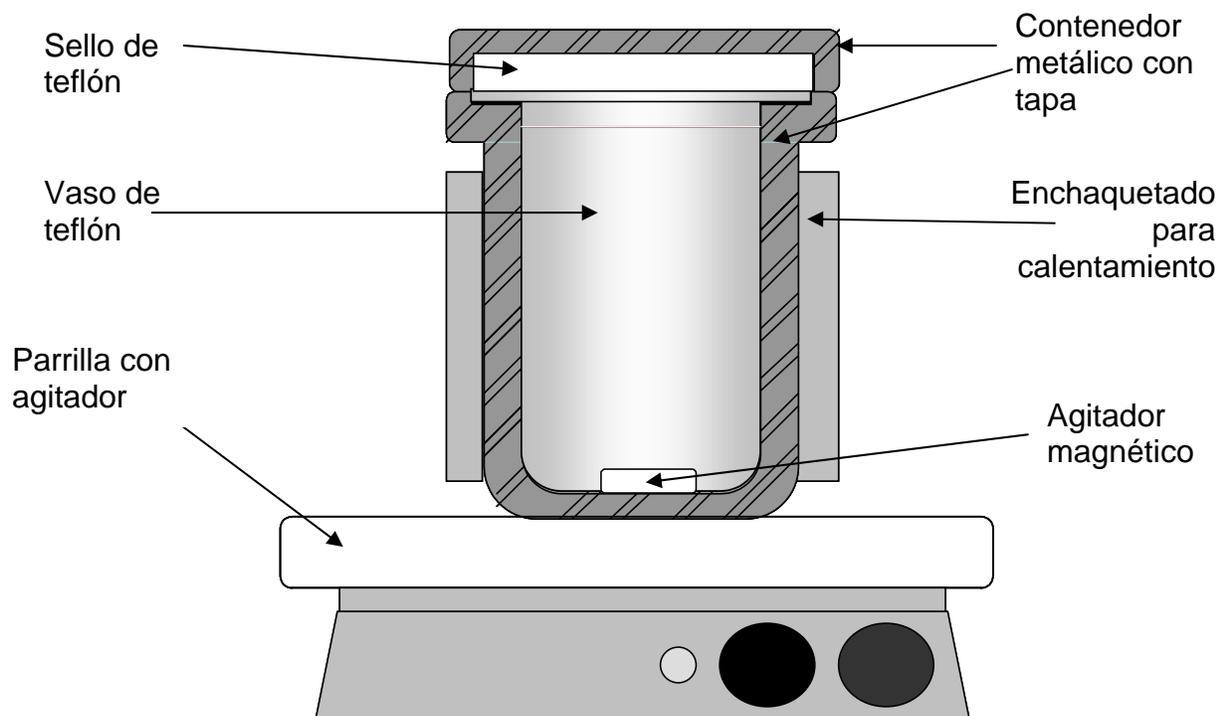
## Materias primas empleadas

Se empleó titania P-25 de Degussa, de 45 m<sup>2</sup>/g y con un contenido 75% anatasa y 25% de rutilo. El hidróxido de sodio (NaOH) empleado fue en forma de perlas de 99.1% de pureza, de J.T. Baker. El ácido clorhídrico grado analítico empleado fue de Aldrich Chemical Company. La urea grado analítico utilizada en el método de depósito – precipitación de oro fue de Aldrich Chemical Company, y el ácido cloroáurico trihidratado (HAuCl<sub>4</sub>•3H<sub>2</sub>O) de 99.9% de pureza es de Sigma-Aldrich.

## Preparación de nanotubos

El método de preparación que se utilizó en este trabajo es el propuesto por Kasuga et al [12]. Tal como se mencionó en los antecedentes, el proceso consiste en tener en suspensión titania (de preferencia anatasa) en una solución 10 M de NaOH en un recipiente de teflón dentro de un autoclave. La mezcla se calienta con agitación hasta 110°C, manteniéndose en estas condiciones de 20 a 32 horas, después se enfría, y el material obtenido - que es un precipitado o pasta de color blanco-, se lava con agua desmineralizada y con una solución de HCl 0.1 M.

Posteriormente se vuelve a lavar con agua desionizada hasta que el pH del líquido de lavado queda en 5, para eliminar los remanentes de NaCl y NaOH. En la figura 12 se muestra el esquema del equipo empleado. Las variaciones introducidas en el método fueron la concentración de la solución de NaOH, el lavado con y sin ácido, el tiempo de reacción y el tiempo de lavado del material con el HCl.



*Figura 12. Esquema del equipo empleado en la síntesis de los nanotubos de óxido de titanio.*

## Depósito de nanopartículas de oro sobre los nanotubos

Como primer paso para el estudio de los nanotubos como catalizadores se hicieron pruebas para depositar oro en los nanotubos mediante el método de depósito-precipitación con urea [58-59]. Esta técnica consiste a grandes rasgos en suspender en agua el soporte con el precursor de oro ( $\text{HAuCl}_4$ ) y con urea, para obtener las siguientes concentraciones:  $4.18 \times 10^{-3}$  M para el precursor y 0.418 M para la urea. Se busca depositar 3% en peso de oro metálico en los nanotubos. Esta mezcla se protege de la luz y se calienta a  $85^\circ\text{C}$  con agitación, para mantenerse en estas condiciones por 16 horas; posteriormente se lava con agua y se seca a vacío.

Una vez hecho lo anterior, se hace pasar sobre el material una corriente de hidrógeno (200 ml/min) durante 2 horas a  $200^\circ\text{C}$  en un reactor tubular, para reducir el material y obtener nanopartículas de oro (ver figura 13).

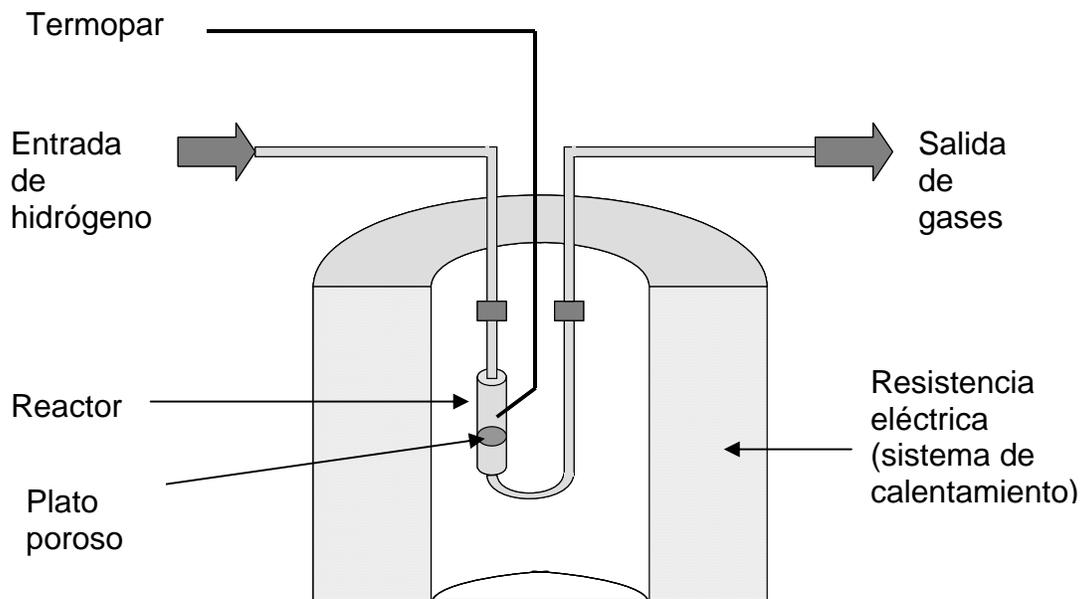


Figura 13. Esquema del sistema para reducir el oro depositado en los nanotubos de óxido de titanio.

Para evitar que las nanopartículas se aglomeren, es necesario mantener el material en la oscuridad y en un desecador a vacío [62], además es recomendable efectuar la reducción justo antes de emplear el catalizador o de caracterizarlo. Es importante que el soporte que se va a utilizar tenga un punto isoeléctrico igual o mayor a 4 para la aplicación exitosa de este método[61].

## **Caracterizaciones**

### **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX)**

Para la determinación de la morfología y tamaño de las estructuras de los nanotubos de óxido de titanio, así como su composición, se empleó un equipo JEOL JSM-5900 LV para el SEM. Las muestras fueron colocadas en un portamuestras que contiene cinta de carbón, sobre el cual quedaron adheridas y posteriormente fueron recubiertas con oro por “sputtering”, esto es, en una cámara de vacío se sometió a la muestra junto con un “blanco” de oro a un voltaje alto de tal manera que átomos de oro quedaron en la superficie de la muestra. La resolución máxima del equipo es de 3 nanómetros. Para el EDX se utilizó un Microanalizador Oxford modelo Isis, que está unido al microscopio electrónico. Las muestras se prepararon de igual forma que para SEM, excepto de que no se recubrieron las muestras con oro. Las mediciones se hicieron sobre 20 puntos de las muestras.

### **Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)**

Para la determinación a detalle de la morfología y tamaño de los nanotubos se empleó un equipo JEOL 2010, con un voltaje de aceleración de 200 kvolts. Las muestras fueron previamente dispersas en alcohol etílico por ultrasonido durante 20 minutos y colocadas en una rejilla de cobre recubierta por una película de carbón. La resolución máxima del equipo es de 1.9 Å.

### **Fisisorción de Nitrógeno**

La determinación de las propiedades texturales de los nanotubos se realizó en un equipo Micromeritics TriStar. La determinación del área superficial se hizo con el método de BET [57, 72], y el volumen de poro por el método de BJH [73], mediante el software TriStar 3000 V6.01. Las muestras fueron pretratadas a vacío (hasta 150 mTorr) durante 4 horas a 270°C para su desgasificación.

### **Difracción de Rayos X (XRD)**

En la determinación de la estructura de los nanotubos, se empleó un difractómetro Siemens D 5000 usando radiación  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Las condiciones a las cuales se llevaron a cabo las mediciones son las siguientes: rango de  $2\theta$  de 5 a 80°, tamaño del intervalo de 0.020°, velocidad de barrido de 0.6 segundos por intervalo y la temperatura de la prueba fue la ambiente: el tiempo total de la prueba es de 38 minutos. La preparación del espécimen se hizo de la siguiente manera: el espécimen fue molido inicialmente en un mortero de ágata; el polvo obtenido es colocado en un portamuestras especial de vidrio de tal manera que se llena la pequeña cavidad que tiene, para a continuación colocar el cubremuestras y compactar el polvo y a continuación el portamuestras se coloca en el equipo.

### **Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)**

Para la determinación de la presencia de grupos OH en los nanotubos, se empleó un espectrómetro Nicolet Magna IR 760. Las muestras fueron comprimidas a una presión de 11 ton/cm<sup>2</sup> para obtener pastillas de 6 a 8 mg/cm<sup>2</sup>. Una vez obtenidas las pastillas se pretrataron *in situ*, desgasificando a vacío hasta 10<sup>-4</sup> Torr durante una hora entre 300° y 500°C, para posteriormente iniciar las pruebas a temperatura ambiente y con el mismo vacío. Las pruebas fueron de 100 barridos por espectro con una resolución de 2 cm<sup>-1</sup>.

### **Espectroscopia Raman con Transformada de Fourier**

Para la detección de titanía en los nanotubos fue empleado un espectrómetro Nicolet Raman 950. Los especímenes no requirieron de una preparación previa. Las pruebas fueron de 300 barridos por espectro con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### **Análisis Termogravimétricos – Térmico Diferenciales (TGA-DTA)**

Para la determinación de los cambios estructurales de los nanotubos durante su tratamiento térmico fue empleado un analizador SDT 2960 de Thermal Analytical Instruments. Los especímenes no requirieron de una preparación previa. La prueba se llevó a cabo en aire, con una rampa de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

### **Potencial Z y Punto Isoeléctrico (PIE)**

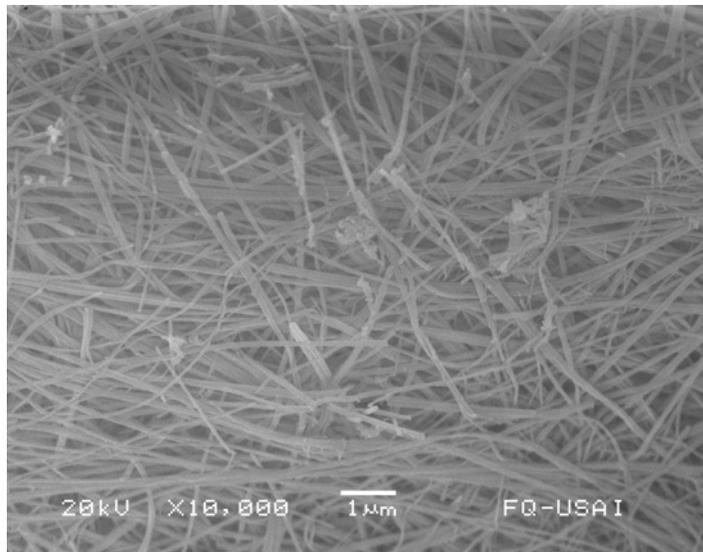
Para determinar los límites de pH para impregnación de metales en los nanotubos, se empleó un equipo Zeta-Meter 3.0+. Se disolvieron 5 mg del material en 30 ml de solución de LiCl 0.001 M; se ajustó el pH con una solución de HCl 0.01 M para disminuirlo, y una de LiOH 0.01 M para aumentarlo.

# Resultados y Discusión

## Caracterización

### Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión

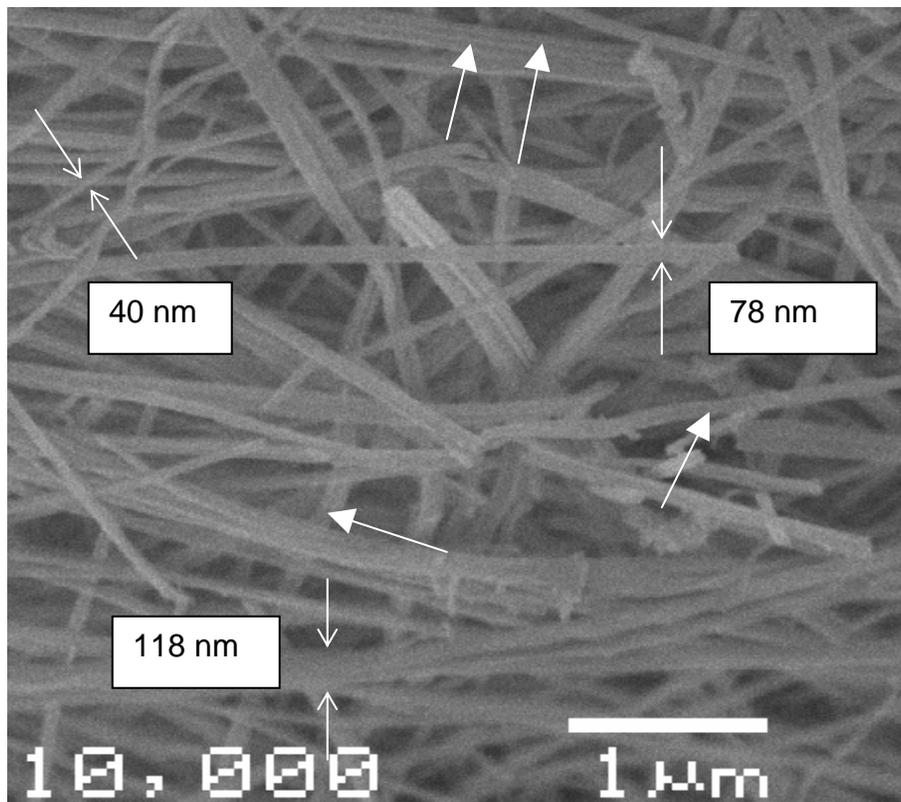
La primera pregunta que surge cuando se sintetiza este material es si lo que tenemos son realmente nanotubos, o si es otra estructura. Para ello, se recurrió a la microscopía electrónica, tanto de barrido como de transmisión.



*Figura 14. Imagen de microscopía electrónica de barrido del material sintetizado en este trabajo. Se preparó a una temperatura de reacción de 110°C durante 20 horas.*

La figura 14 corresponde a una imagen de SEM (microscopía electrónica de barrido), con la que se hace una primera visualización del aspecto del material sintetizado. Se observa que el material está compuesto por una gran cantidad de estructuras en forma de alambres.

Al observar con más detalle la imagen (Figura 15) se puede distinguir que los tamaños de estas estructuras son de varias micras de longitud y de 40 a 160 nanómetros de ancho.



*Figura 15. Ampliación de la imagen SEM del material sintetizado, en donde se observan los diferentes tamaños de las estructuras. Además se aprecia que las “cintas” más anchas están formadas por dos o más “cintas” más delgadas. Las flechas grandes indican las uniones de estas cintas más delgadas.*

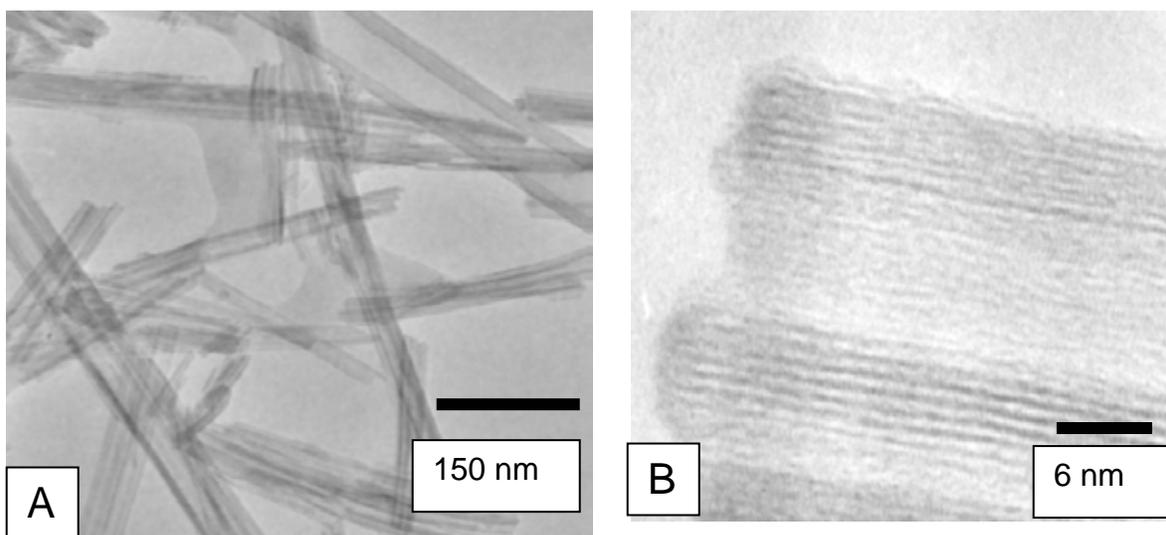
En las bandas más anchas se aprecian líneas de unión que corren paralelas con la longitud de la banda, lo que nos indica que podemos tener dos o más bandas más angostas que están unidas en forma de haces, como se indica con las flechas blancas en la figura 15.

De los trabajos publicados acerca de este tema, en ninguno se menciona esta particularidad del material, si bien en algunos de ellos sí muestran micrografías SEM del material que obtuvieron [12, 35, 40, 42, 45, 47-48, 52], en la gran mayoría de estos casos las imágenes no son claras, a excepción de Lin et al [40] en donde se distinguen “alambres” de diferentes diámetros, pero como no muestra un mayor acercamiento de ellos, no se aprecia que estos “alambres” vayan unidos formando haces.

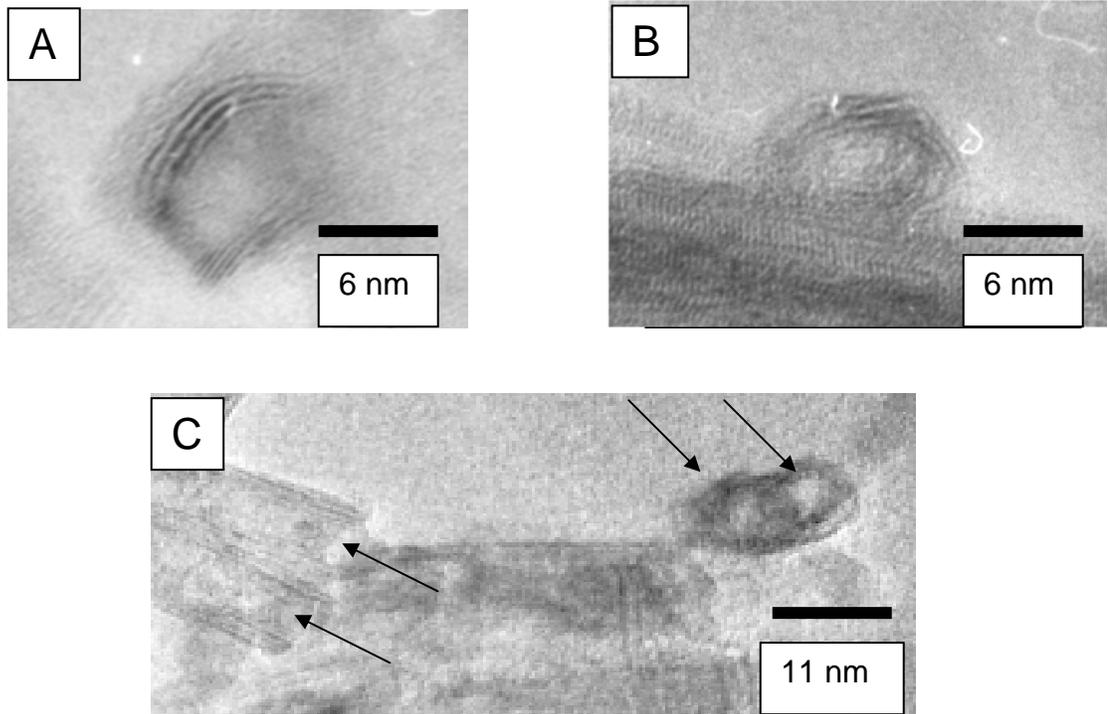
De la microscopía electrónica de transmisión (TEM) hecha al material sintetizado en este trabajo se observa en la figura 16 A una serie de estructuras de forma que se pueden interpretar como tubular, ya que se pueden distinguir las paredes de los tubos. También se puede apreciar que estos tubos tienen –por lo menos hasta donde se ve- ambos extremos abiertos. Al hacer una ampliación de un nanotubo (Figura 16 B) podemos notar algunos detalles:

- El nanotubo tiene 26 nanómetros de diámetro externo y 11 nanómetros de diámetro interno. Hay otros nanotubos de diámetros que van de 12 a 26 nm (externo) y de 9 a 16 nm (interno).
- Se puede apreciar en el extremo del tubo en la parte que corresponde al diámetro interno que el borde está curvo, lo que nos confirmaría que la estructura que estamos observando es efectivamente un tubo.
- Las paredes del nanotubo están formadas por varias capas: se pueden contar hasta seis capas de cada lado del tubo.
- Cada capa tiene aproximadamente 0.5 nanómetros o menos de grosor, y la separación entre cada capa también es de 0.70 nanómetros o menos. En la literatura se reporta una separación de 0.78 nm [37].

La mayoría de los autores reportan que los nanotubos tienen de 8 a 10 nm de diámetro externo, y de 4 a 6 nm de interno contra 12 – 26 nm de diámetro externo y 9 – 16 nm de diámetro interno obtenidos en este trabajo; sólo Seo et al. reportan 15 – 20 nm para el externo y 7 – 8 nm para el interno. No se puede dar una causa de la diferencia de los diámetros, ya que los diferentes autores, aunque reportan las condiciones a las que llevaron a cabo sus experimentos, hay variables que no son reportadas, tales como la velocidad de agitación o la cantidad de agua y ácido empleados en los lavados.



*Figura 16. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) del material obtenido en este trabajo. Se puede distinguir el carácter tubular de las estructuras en una vista general (A) en la que no se nota mucha variación en el diámetro de los mismos; y en un acercamiento a un extremo de un tubo (B), en donde se puede apreciar que las paredes del nanotubo están formadas por varias capas. Las condiciones para la síntesis del material fueron una temperatura de reacción de 110°C durante 20 horas.*

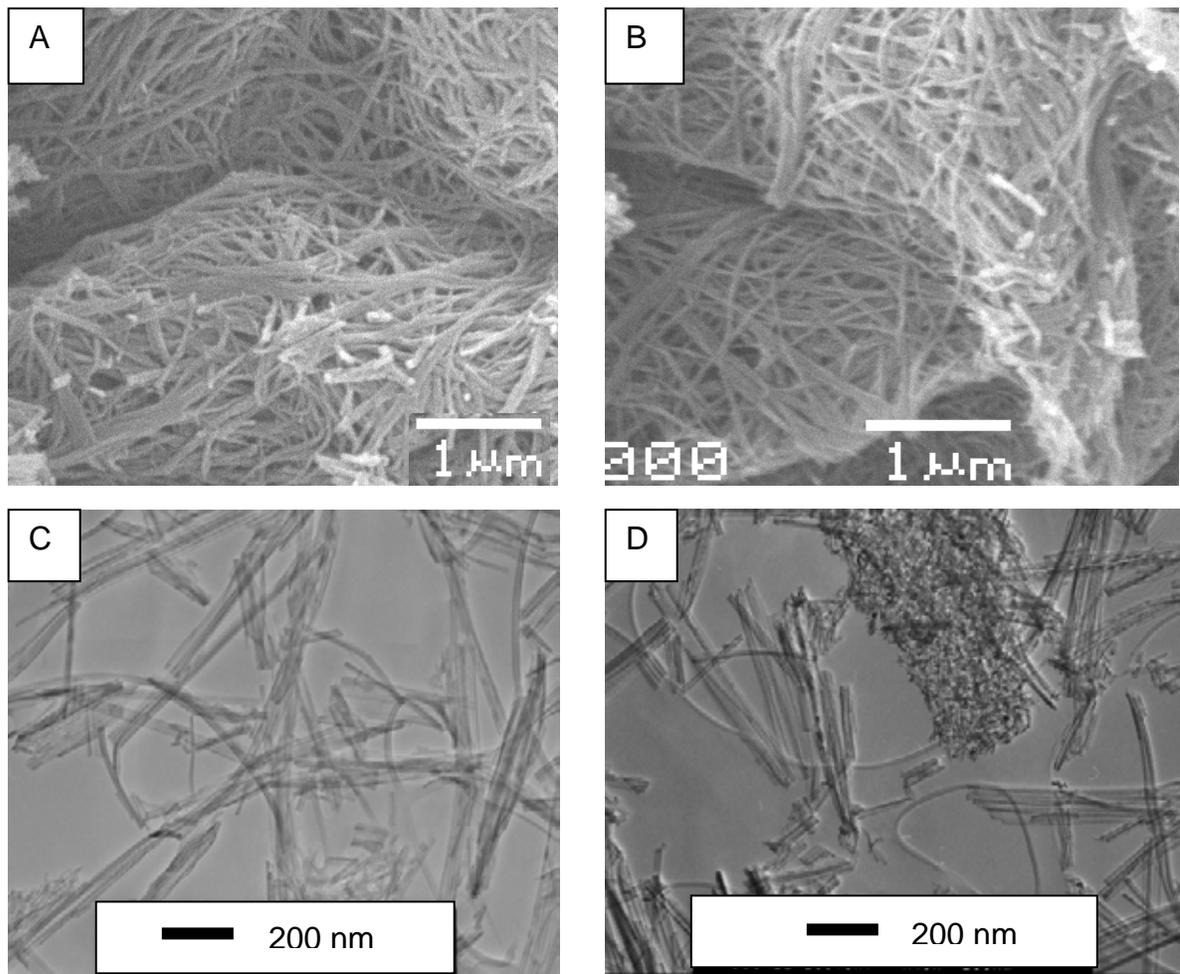


*Figura 17. Imágenes TEM de la sección transversal de los nanotubos obtenidos en este trabajo, A) sin calcinar, B) calcinados a 300°C en aire por 4 horas, y C) otra vista de este mismo material calcinado en donde se ven dos nanotubos unidos vistos de frente (flechas a la derecha) y vistos desde arriba (flechas a la izquierda). El material fue sintetizado a 110°C durante 20 horas.*

Este trabajo se hizo bajo las mismas condiciones reportadas por otros autores y se encontró una gran variedad de tamaños de los nanotubos, lo que nos indica que existe alguna variable que influye en el diámetro de los nanotubos y que no ha sido detectada.

Una forma de verificar la naturaleza tubular del material es mediante una observación por TEM de un nanotubo visto de manera transversal. En la figura 17 se observan varias tomas de nanotubos obtenidos en este trabajo vistos de frente, en donde se aprecia que el tubo está formado por varias capas, lo que confirma la

naturaleza tubular de este material, tal como lo han reportado algunos autores [34, 36-38, 43]. En la figura 17 A se observa un nanotubo sin calcinar cuya pared está formada por 4 capas; en la figura 17 B se distingue un nanotubo calcinado igualmente formado por 4 capas en su pared; ambos nanotubos tienen 12 nanómetros de diámetro externo y 9 nanómetros de interno. En la figura 17 C tenemos nanotubos formando haces de dos, en los que se observan tanto longitudinal como transversalmente.



*Figura 18. Imágenes SEM de una muestra de nanotubos obtenida en este trabajo; A) sin calcinar y B) calcinada a 300°C en aire durante 4 horas, y micrografías TEM de la misma muestra; C) sin calcinar y D) calcinada a 300°C en aire durante 4 horas.*

Se llevó a cabo la calcinación de los nanotubos aquí obtenidos a 300°C en un ambiente de aire durante 4 horas y se llevó su caracterización por SEM y TEM. En la figura 18 se muestran las imágenes SEM y TEM de los nanotubos preparados en este trabajo antes y después de calcinar.

En las imágenes SEM no se advierte cambio estructural del material (Figura 18 A y 18 B), lo que confirma la estabilidad térmica de los nanotubos a 300°C; al revisar las imágenes TEM (figuras 18 C y 18 D), no se ven cambios en el aspecto de los nanotubos, a excepción de un aglomerado que parece estar formado por nanotubos fragmentados en la imagen del material calcinado.

En resumen se vio que:

- El material obtenido tiene forma tubular.
- El diámetro interno de los tubos varía de 9 a 16 nm y el externo de 12-26 nm.
- Los tubos tienden a estar agrupados en haces, de varias decenas de micras de largo, y de 40 a 150 nm de ancho.
- Las paredes de los tubos están formadas por varias capas.
- La vista frontal de los nanotubos muestra que es una lámina enrollada que forma una espiral que da varias vueltas. El número de vueltas es el número de capas de la pared del nanotubo.
- El material, cuando es calcinado a 300°C en aire durante 4 horas, conserva su estructura tubular.

## Microanálisis por Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX)

Se hizo el microanálisis por EDX de las muestras de nanotubos, como una primera aproximación a la composición de los mismos.

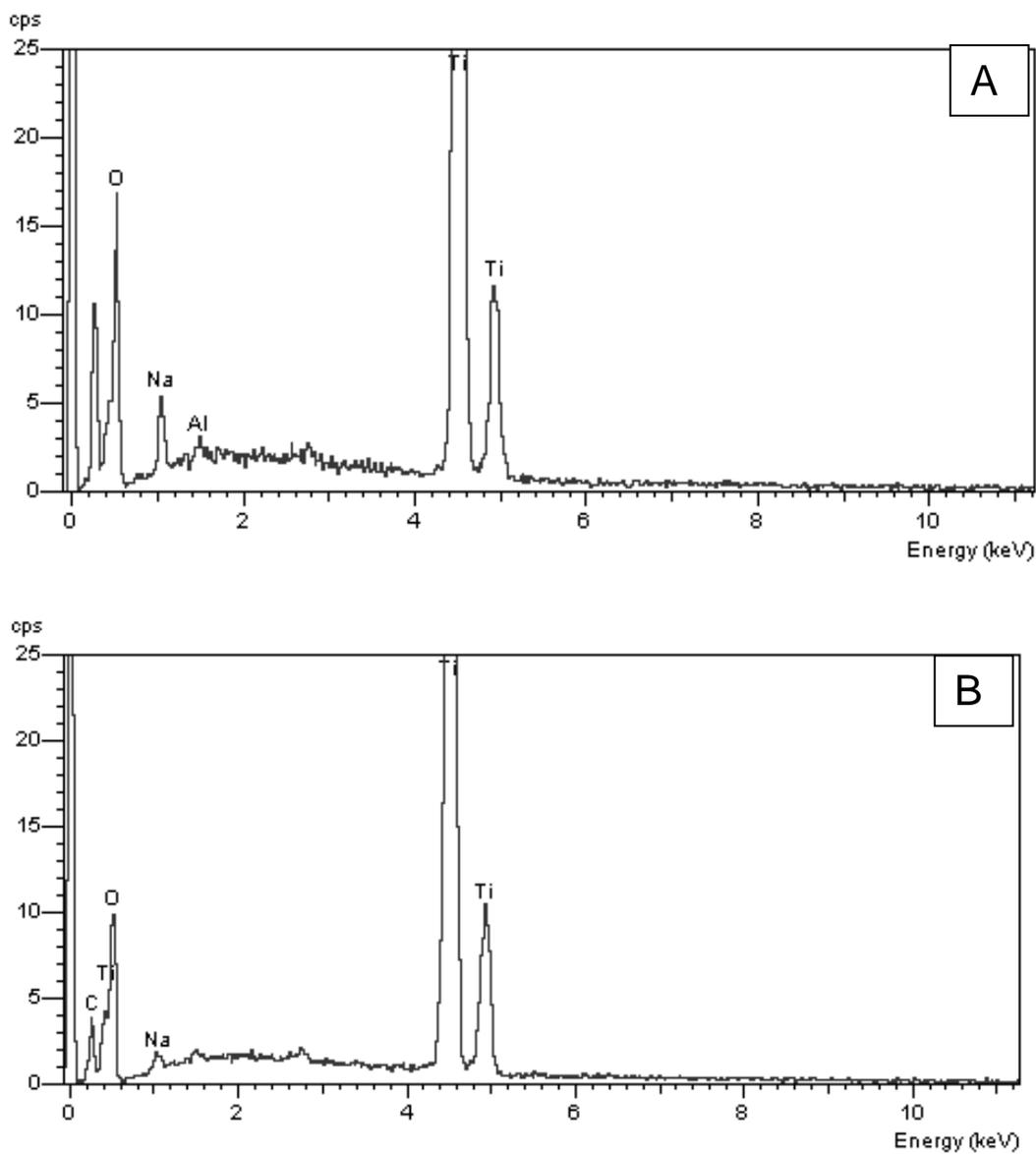


Figura 19. Espectros EDX de los nanotubos obtenidos en este trabajo; A) sin calcinar y B) calcinados.

En la figura 19 se pueden observar los espectros EDX de las muestras sin calcinar y calcinadas; la composición principal es titanio y oxígeno, aunque se presentan pequeñas cantidades de aluminio y carbono, producto de una contaminación de la muestra, así como sodio, resultado de un lavado no completo que se le hizo a la muestra. En cuanto a las cantidades relativas de los dos elementos principales, se muestra un resumen en la Tabla 2. Como se puede observar, la cantidad de oxígeno con respecto a la de titanio es más del doble, lo que nos indica que el componente de los nanotubos sin calcinar no es necesariamente titania. Para hacer una comparación con las posibles composiciones (es decir, titania, trititanato y titanato tipo lepidocrocita), se determinó la relación molar oxígeno a titanio (O/Ti) del material sintetizado, resultando de 2.3298, mientras que para la titania esta relación es de 2.00, para el trititanato es de 2.33 y para la lepidocrocita es de 2.19 (ver tabla 3). Por el valor obtenido se observa una correspondencia con el trititanato. De este análisis no se puede detectar hidrógeno, lo que no se descarta que esté presente este elemento en este material; es decir puede tratarse de un titanato hidratado. Al calcinar el material a 300°C en aire durante 4 horas, tenemos un panorama distinto, ya que la relación O/Ti es de 1.9679, un valor cercano al de la titania (2.00), lo que nos estaría indicando que al calcinar el material obtenemos nanotubos de dióxido de titanio.

	Sin calcinar	Calcinados
Elemento	% en mol	% en mol
O	69.97	66.31
Ti	30.03	33.69
O/Ti	2.3298	1.9679

*Tabla 2. Composición promedio de los nanotubos obtenida por EDX utilizando 20 puntos en cada caso.*

Material	Relación O/Ti
Nanotubos sin calcinar (experimental)	2.33
Nanotubos calcinados (experimental)	1.97
Titania (teórico)	2.00
Trititanato (teórico)	2.33
Titanato tipo lepidocrocita (teórico)	2.19

*Tabla 3. Resumen de las relaciones O/Ti de los nanotubos y de sus posibles composiciones propuestas.*

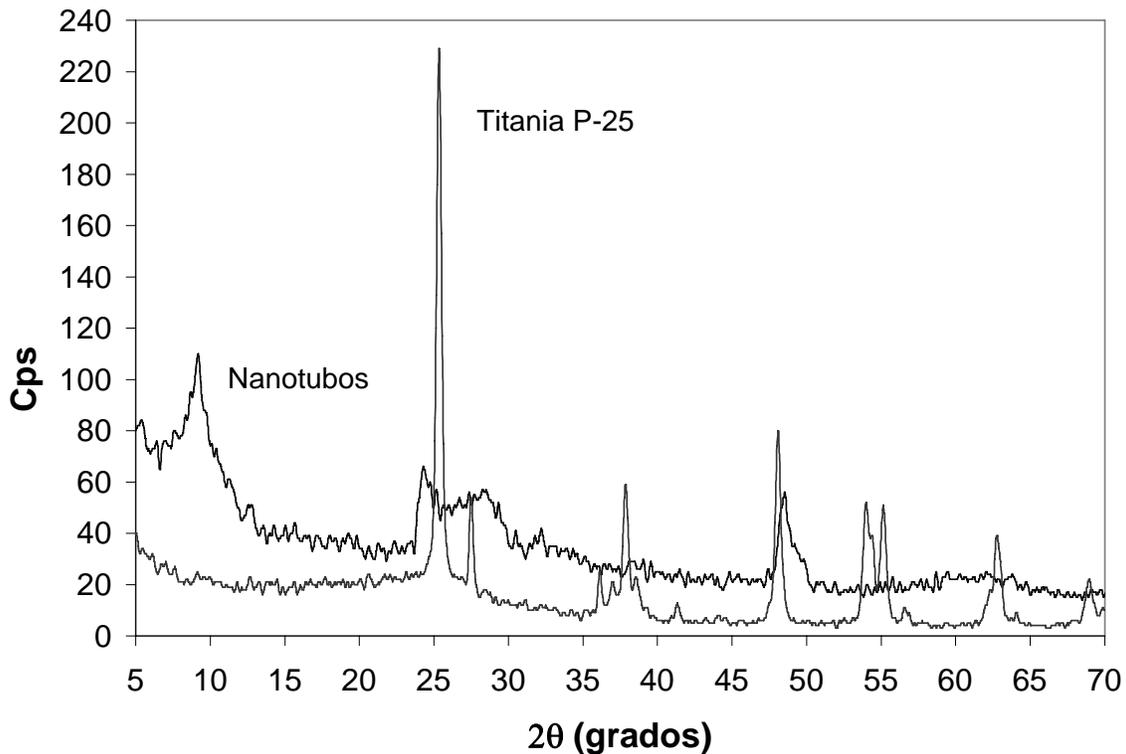
En resumen, lo que podemos ver en esta prueba es que por la relación de oxígeno a titanio presente en las muestras, se puede inferir la composición de los nanotubos, la cual no es igual cuando el material está sin calcinar que cuando está calcinado. En el caso de los nanotubos sin calcinar, la composición probable es de trititanato ( $H_2Ti_3O_7$ ), mientras que cuando es calcinada la muestra, tenemos muy probablemente titania ( $TiO_2$ ).

### **Difracción de Rayos X (XRD)**

Se efectuaron pruebas de difracción de Rayos X de los nanotubos, empezando con el material sin calcinar. El difractograma obtenido se presenta en la figura 20. Se observan picos en  $9.3^\circ$ ,  $10.1^\circ$ ,  $24.6^\circ$ ,  $27.3^\circ$ ,  $28.7^\circ$ ,  $32.5^\circ$  y  $48.7^\circ$ , bien diferenciados de los de la titania, también presentada en la figura 20. Las intensidades de los picos en ambas especies son equivalentes, a excepción del pico de titania en  $2\theta = 25^\circ$  que es muy intenso. Con este patrón podemos afirmar que:

1. La composición de los nanotubos no es de titania.
2. El producto obtenido es cristalino.

La determinación de qué material es el que produce las señales del nanotubo se hizo con base en el trabajo reportado por Q. Chen y colegas [37]. Estos investigadores propusieron una composición de Trititanato ( $H_2Ti_3O_7$ ) para los



*Fig. 20. Difractograma de Difracción de Rayos X de una muestra de nanotubos, obtenida en este trabajo comparado con la de la titania usada para la síntesis de los mismos.*

nanotubos; para verificar esta propuesta simulamos el patrón de XRD usando el software *CERIUS<sup>2</sup>* (Accelrys, 2002), partiendo de la composición propuesta y asignando una simetría tubular al material.

El patrón simulado se presenta en la Figura 21 B, el cual es comparado con el patrón de los nanotubos aquí obtenidos (figura 21 A). Se puede observar que las semejanzas son grandes, si bien no coinciden en cuanto intensidad relativa, en los ángulos de difracción hay una correspondencia total, tal como se puede ver en la tabla 4.

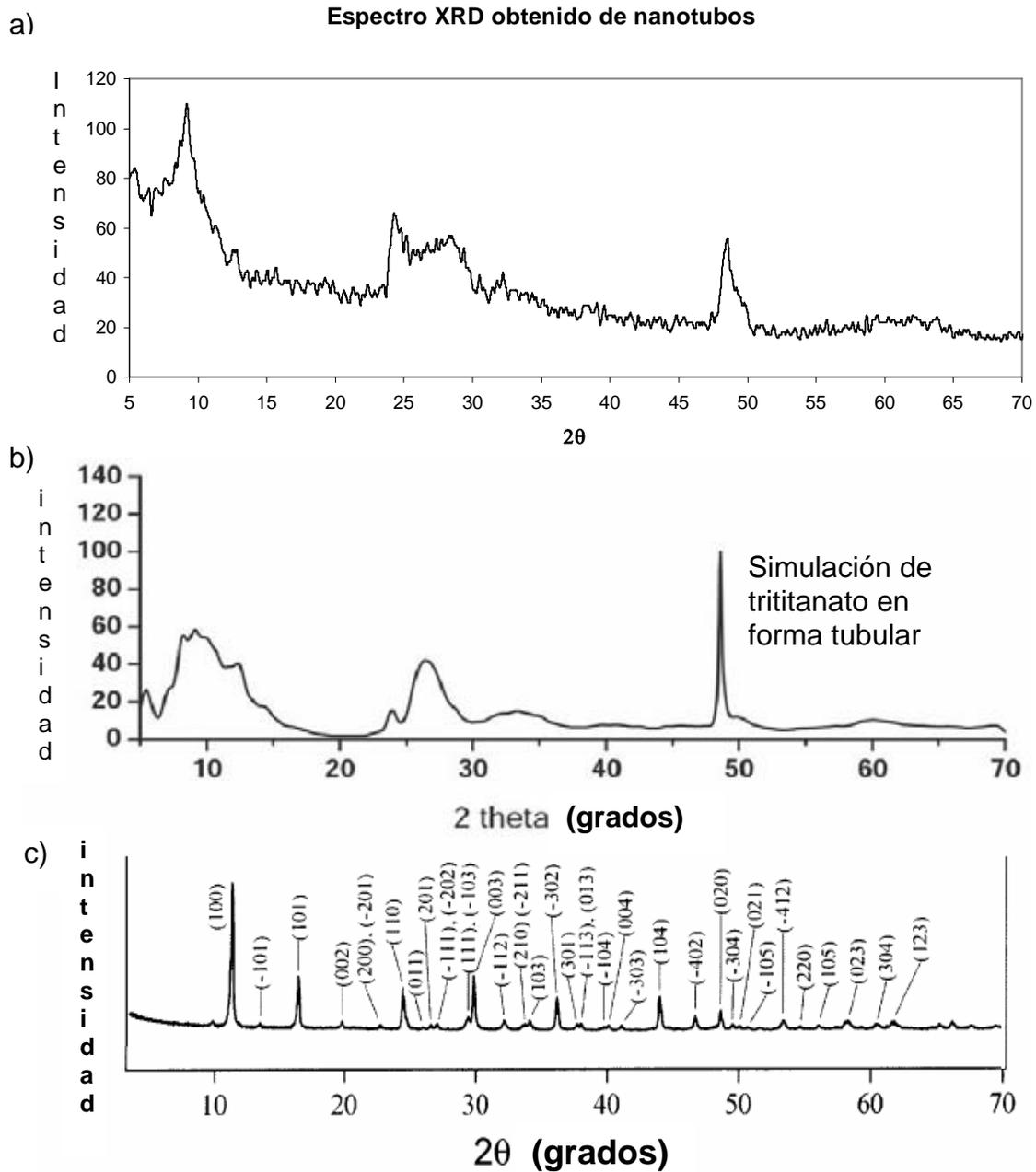


Fig. 21. Difractogramas de Difracción de Rayos X de a) los nanotubos obtenidos en este trabajo, (b) simulación de trititanato tubular por Chen et al. [37] y (c) trititanato (tomado de ref [55]).

También se hace la comparación con el difractograma del trititanato (figura 21 C) tal como lo reportan Lee y Byeon [55], donde ya no hay semejanzas con los otros difractogramas. Las diferencias entre la simulación y el difractograma del trititanato se deben probablemente a la geometría de los nanotubos, lo que contribuirá a cambiar las señales en el difractograma XRD.

<b>Resumen de las señales de XRD de los nanotubos sintetizados en este trabajo, la simulación de trititanato tubular y el reportado para el trititanato</b>					
Nanotubos obtenidos en este trabajo		Simulación del trititanato ( $H_2Ti_3O_7$ ) en geometría tubular [37]		Trititanato ( $H_2Ti_3O_7$ ) (reportado) [55]	
2 $\theta$ (grados)	d (Å)	2 $\theta$ (grados)	d (Å)	2 $\theta$ (grados)	d (Å)
5.54	15.94	5.40	16.35	9.78	9.04
8.54	10.35	8.23	10.73	11.33	7.80
9.22	9.58	9.11	9.70	16.33	5.42
10.10	8.75	12.26	7.21	24.33	3.66
12.86	6.88	23.79	3.74	29.33	3.04
24.66	3.64	26.29	3.39	29.78	3.00
26.82	3.32	28.55	3.12	32.11	2.79
28.58	3.12	33.15	2.70	36.11	2.49
32.26	2.77	39.19	2.30	43.89	2.06
38.54	2.33	48.31	1.88	46.56	1.95
48.56	1.87	60.08	1.54	48.67	1.87
60.32	1.53			66.33	1.41

*Tabla 4. Resumen de las señales de XRD de la figura 23, en donde se observa una correspondencia entre las señales de los nanotubos y de la simulación del trititanato con geometría tubular.*

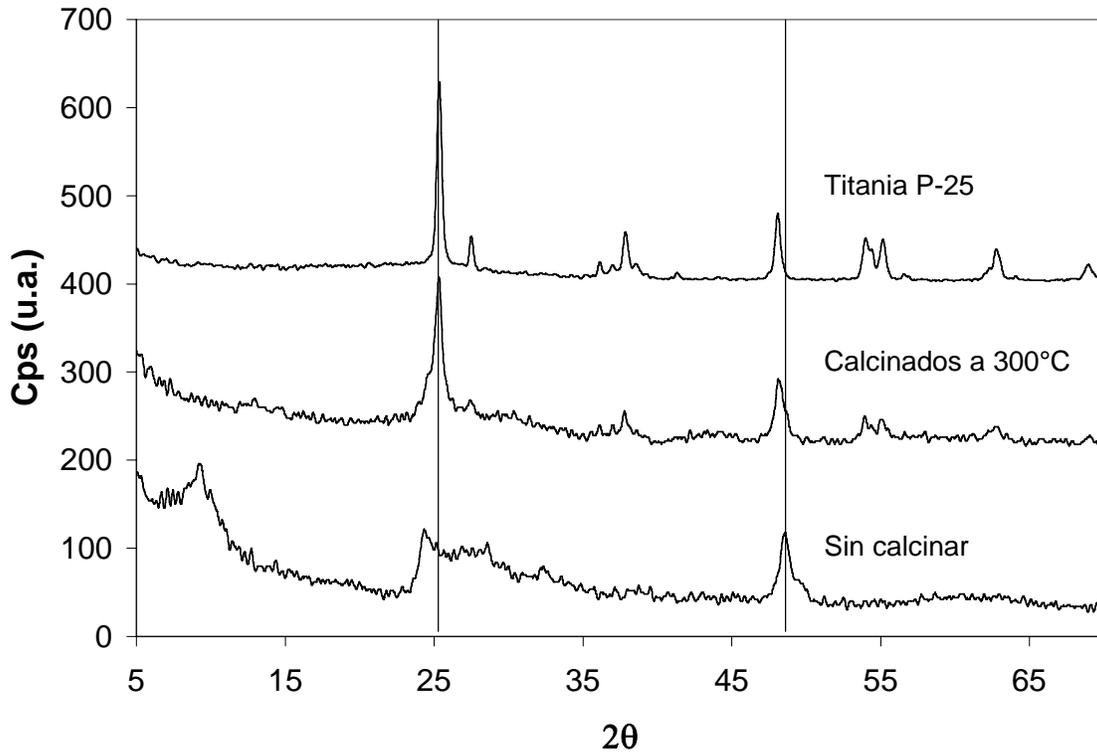


Figura 22. Difractogramas de XRD de nanotubos obtenidos en este trabajo; sin calcinar, calcinados y de la titania P-25 usada para la síntesis. Se puede advertir la aparición de señales de partida en la muestra calcinada correspondientes a la titania.

Cuando el material es calcinado sufre cambios en su difractograma de XRD, tal como se observa en la figura 22. Comienza a presentar los picos característicos de titania en forma de anatasa, mientras que los del material sin calcinar han desaparecido a excepción de los picos en  $9.4^\circ$  y  $10.1^\circ$ , así como el pico en  $28.7^\circ$ . (Ver tabla 5). Esto quiere decir que cuando se calcinan los nanotubos tenemos que están formados principalmente por anatasa, aunque con residuos de trititanato.

De las diferentes muestras preparadas, se obtuvieron distintas áreas superficiales BET por variación de las condiciones de operación (para ver con más detalle la manera como cambia el área específica de los nanotubos con respecto a

las variables de operación, ver la sección “Efectos de las variables en el área específica de los nanotubos”, en la página 67), en las cuales se advierte una diferencia en la estructura cristalina, tal como se puede apreciar en la figura 23. Se comparan en esta gráfica los difractogramas de XRD de diferentes muestras sin calcinar obtenidas en este trabajo con diferentes áreas superficiales, junto con el difractograma de titania usada como materia prima para la síntesis de los nanotubos. Como se puede ver, a menores áreas superficiales tenemos difractogramas más parecidos al de titania, y conforme se incrementan el área superficial, disminuyen los picos correspondientes a titania y aparecen los característicos de los nanotubos.

<b>Resumen de las señales del difractograma de XRD de los nanotubos sin calcinar, calcinados y de titania P-25</b>					
Nanotubos sin calcinar		Nanotubos calcinados		Titania P-25	
2θ (grados)	d (Å)	2θ (grados)	d (Å)	2θ (grados)	d (Å)
5.5	15.94	9.4	9.40		
8.5	10.35	10.1	8.75		
9.4	9.40	25.4	3.50	25.4	3.50
10.1	8.75	27.7	3.22	27.6	3.23
12.9	6.88	29.8	3.00	36.3	2.47
24.6	3.62	36.4	2.47	37.5	2.40
26.8	3.32	37.3	2.41	37.9	2.37
28.7	3.11	38.0	2.37	38.9	2.31
32.5	2.77	38.8	2.32	41.6	2.17
38.5	2.33	48.4	1.88	48.1	1.89
48.7	1.87	54.2	1.69	54.1	1.69
60.3	1.53	55.4	1.66	55.3	1.66
		62.9	1.48	62.9	1.48
		69.3	1.35	69.2	1.36

*Tabla 5. Resumen de las señales de XRD de la figura 22, en donde se comparan los perfiles de los nanotubos sin calcinar, calcinados a 300°C y de la titania P-25.*

Es importante señalar que en la titania hay un pico característico en  $48.3^\circ$  que pareciera estar presente siempre en los nanotubos. Por ejemplo, en la muestra de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  aparece el pico en  $48.7^\circ$ , como si fuera un corrimiento del pico, pero en realidad se trata de otro pico, y la prueba la tenemos en la muestra de  $163 \text{ m}^2/\text{g}$ , ya que aparece el pico en  $48.7^\circ$  junto con un “hombro” en  $48.3^\circ$  (ver figura 23), lo que nos indica la coexistencia en esta muestra de los dos picos.

Estos cambios graduales conforme se incrementa el área superficial, podrían indicar que al tener una muestra con baja área tenemos pocos nanotubos y mucha titania que por alguna razón no se transformó en nanotubos. Recordemos que aunque los nanotubos y la titania tienen señales de XRD intensas, es la última la que tiene señales mayores.

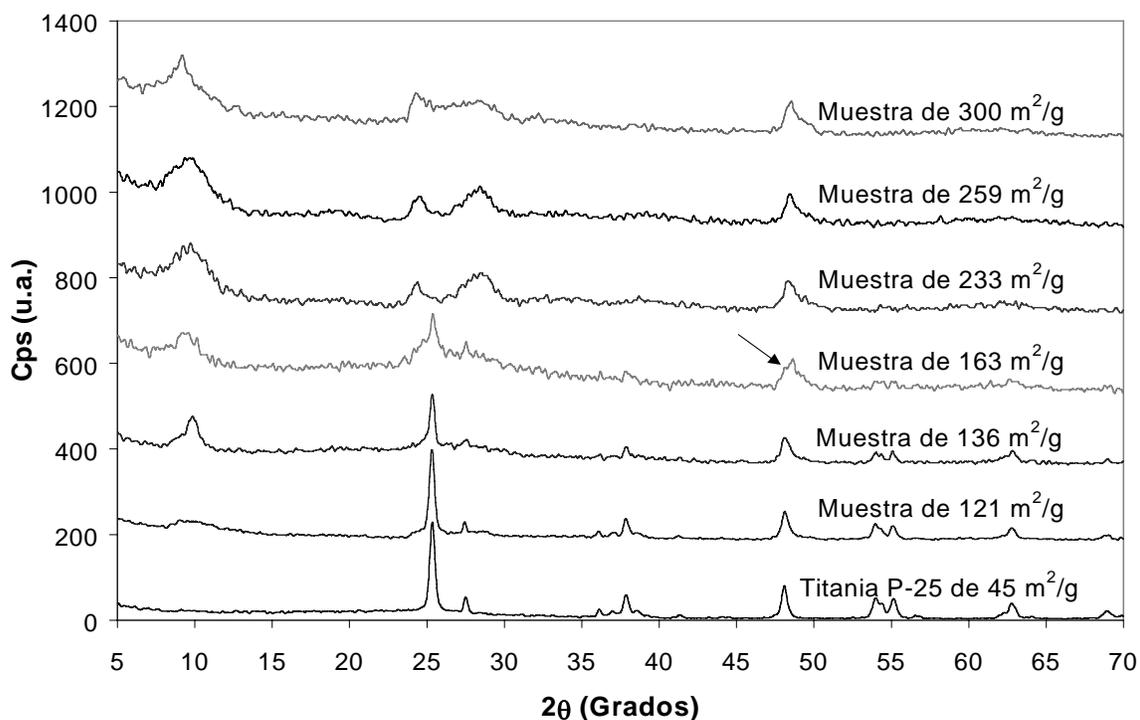


Figura 23. Perfiles de XRD de diferentes muestras de nanotubos sin calcinar con diferentes áreas superficiales, así como de la titania utilizada para la síntesis de los nanotubos. La flecha indica la presencia de dos picos, uno de titania y otro de los nanotubos. Ver en la página 67 los detalles de cómo se variaron las áreas superficiales.

Conforme la muestra tenga mayor área superficial, irán disminuyendo las señales de titania y aumentando las de los nanotubos, como indicio de que una mayor cantidad de titania se ha convertido en nanotubos. Esta pudiera ser una explicación de por qué algunos investigadores afirman que la composición de los nanotubos sin calcinar es titania [45, 48], ya que si por las condiciones en que llevaron a cabo sus experimentos no lograron altas áreas superficiales, tendrán patrones de XRD con señales predominantes de titania, aunque tengan imágenes TEM de nanotubos.

En resumen, por la técnica de XRD es posible establecer definitivamente que la composición de los nanotubos sin calcinar es trititanato, mientras que cuando se calcina a 300°C los nanotubos están formados principalmente por anatasa, junto con una cantidad menor de trititanato; por este motivo, decimos que los nanotubos preparados en este trabajo son de óxido de titanio. También lo que se puede observar es que en los nanotubos sin calcinar podemos tener también una mezcla de titania (en su forma de anatasa) con trititanato, la cual variará con el área superficial del material, de manera que cuando dicha área superficial es baja, habrá una mayor cantidad de titania en el material, y cuando el área es alta, tendremos preferentemente trititanato.

### **Espectroscopia Raman con Transformada de Fourier**

Esta técnica se usó para confirmar lo que se expuso anteriormente: la correlación entre el área superficial de los nanotubos sin calcinar y la presencia de titania. En la figura 24 se presentan los espectros Raman de titania y de dos muestras de nanotubos, una con baja área superficial y la otra con alta. En el espectro de los nanotubos de alta área superficial se observan picos en 197, 283, 289, 455, 681, 685 y 918  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que en los nanotubos de baja área superficial los picos están en 147, 283, 289, 457, 646 y 679  $\text{cm}^{-1}$ . La titania P-25 presenta picos en 145, 397, 526 y 646  $\text{cm}^{-1}$ ; es decir, los nanotubos de baja área superficial presentan una mezcla de picos de los nanotubos de alta área superficial y de titania. Esto indica que cuando no se alcanzan altas áreas

superficiales de las muestras sin calcinar, tenemos una fracción de nanotubos junto con titania que no ha reaccionado. La figura 25 muestra el aspecto en micrografías SEM de los nanotubos sin calcinar de baja y alta área superficial; tal como se esperaba, cuando el área es baja, tenemos además de haces de nanotubos, zonas en las que parecen ser “terrones”, que corresponden a material no formado junto con los haces de nanotubos (figura 25 a); en cambio, cuando tenemos altas áreas superficiales, sólo se ven haces de nanotubos (figura 25 b). Podemos decir que el incremento en el área específica de la segunda muestra se debe a la geometría de los nanotubos, mientras que los “terrones” no poseen una geometría que pudiera favorecer una alta área superficial.

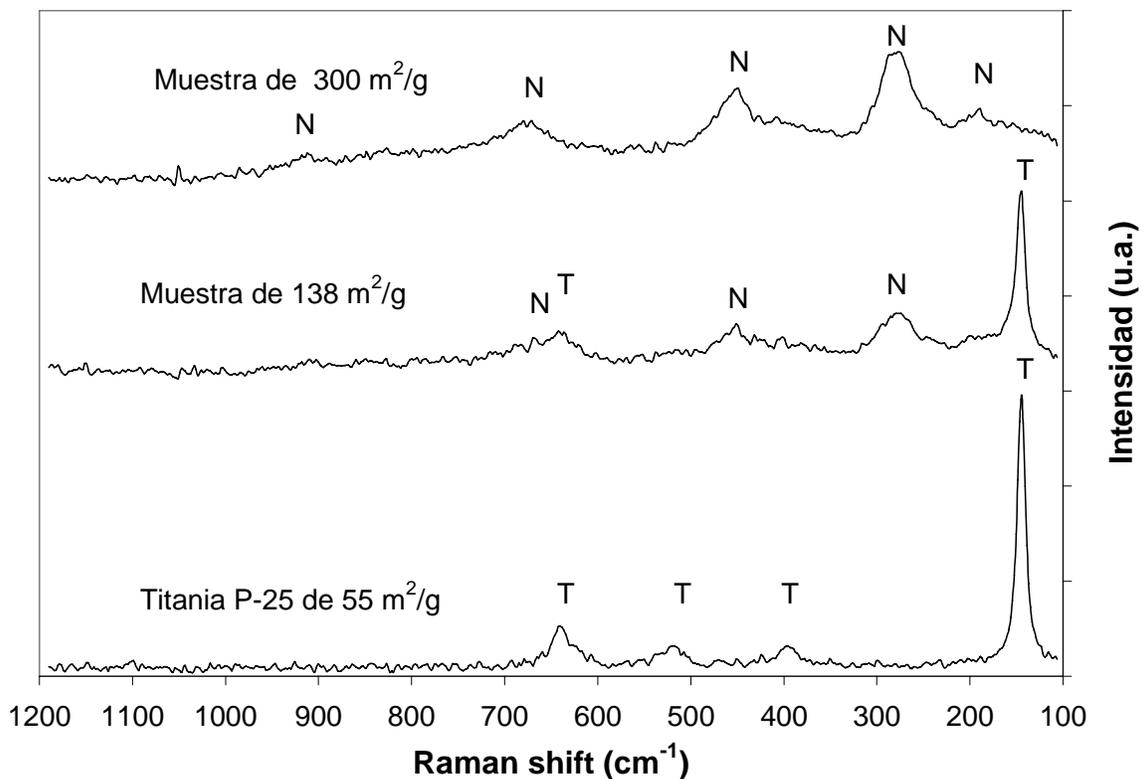
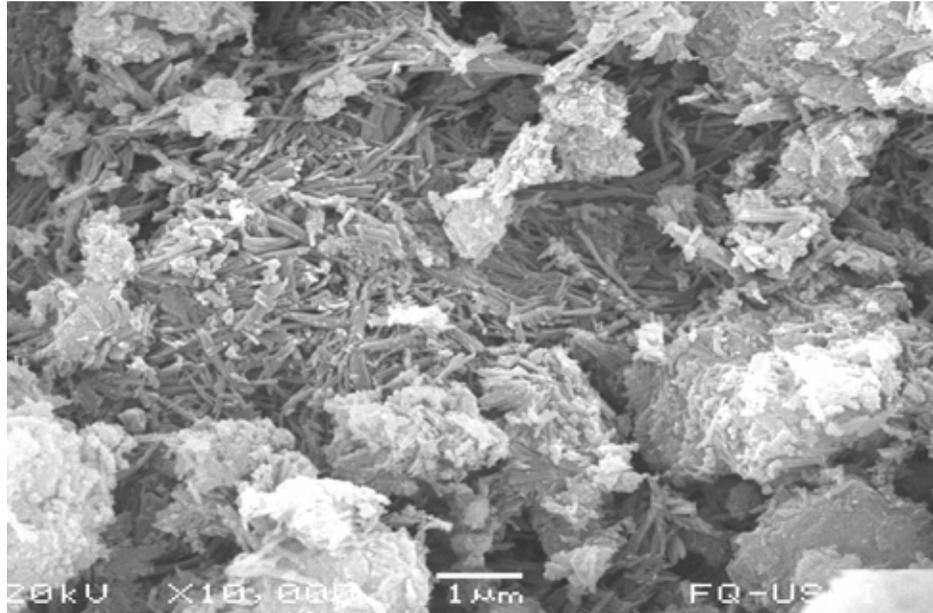
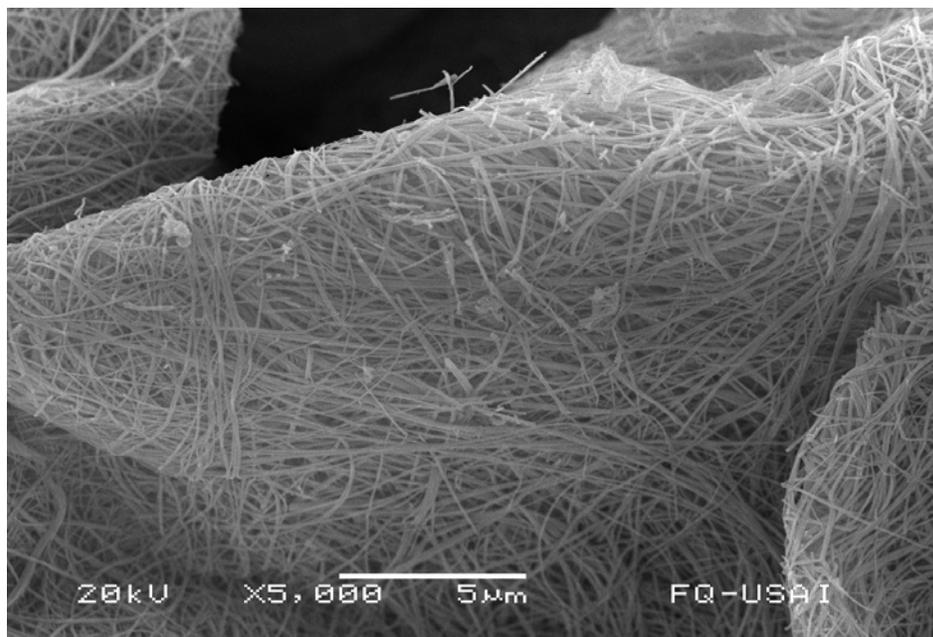


Figura 24. Espectros Raman de titania y de dos muestras de nanotubos. La T indica los picos correspondientes a la titania y la N a los nanotubos.

A)



B)



*Figura 25. Imágenes SEM de muestras de nanotubos preparados en este trabajo; A) de baja área superficial ( $138 \text{ m}^2/\text{g}$ ) en la que se observan zonas donde no hay haces de nanotubos, sino más bien terrones que probablemente son de titania sin reaccionar, y B) de alta área superficial ( $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ), en la que sólo se observan haces de nanotubos.*

Resumiendo, vemos que con la espectroscopía Raman se confirma lo que se había visto en XRD: con área superficiales bajas, el material sin calcinar está conformado por una mezcla de anatasa/trititanato, mientras que a altas áreas superficiales el material tendrá una composición de trititanato, lo cual pudo verse reflejado en las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) por la presencia de estructuras amorfas (tipo terrones) junto con los haces de nanotubos cuando tenemos un material de baja área superficial, mientras que cuando el área superficial es alta, tendremos sólo haces de nanotubos.

### **Análisis Termogravimétrico – Térmico Diferencial (TGA-DTA)**

Para complementar la información obtenida por XRD, se procedió a hacer un análisis termogravimétrico de una muestra de nanotubos sin calcinar. En la Figura 26 se observa el termograma obtenido en el cual se puede observar de la combinación de las curvas de TGA con DTA que el material experimenta una disminución de peso de manera continua desde el inicio de la prueba hasta 550°C, y después de este punto ya no hay disminución de peso. La interpretación de esta gráfica se va a hacer partiendo de que el material puede tener agua dentro de los poros y además puede liberar agua de acuerdo con la siguiente reacción:



Por la gráfica de la figura 26 se advierte que la diferencia de temperatura al inicio de la prueba corresponde a un régimen transiente por estabilización del equipo hasta los 60°C. Se observan dos procesos endotérmicos con mínimos centrados en 90°C y en 140°C. El primer proceso, que está mejor definido, pudiera estar asociado con la pérdida de agua libre atrapada en los nanotubos por evaporación. El segundo proceso podría asociarse con pérdida de agua más ligada a los nanotubos e incluso podría tratarse de una deshidroxilación. Este es representado por una meseta que va de 140 a 165°C lo cual podría deberse a que se están dando simultáneamente un efecto endotérmico y uno exotérmico en ese intervalo.

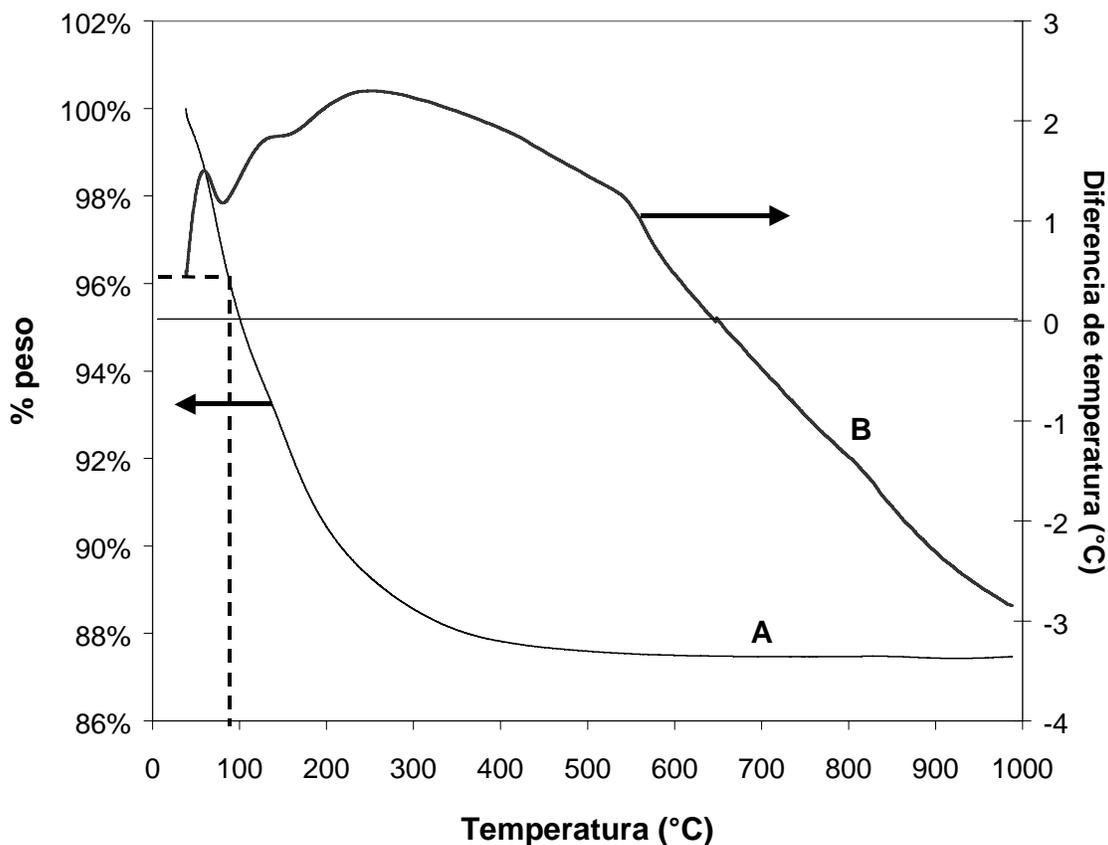


Figura 26. Perfil de un Análisis Termogravimétrico (TGA) (curva A) y de un Análisis Térmico Diferencial (DTA) (curva B) de los nanotubos de trititanato. La línea punteada indica probablemente el límite de pérdida de peso que corresponde a evaporación (alrededor de 90°C corresponde un 4%).

Después de la meseta se observa una tendencia exotérmica hasta los 260°C: ya en este punto la pérdida de peso no es tan grande. A partir de 260°C se dan diferencias de temperatura negativas (endotérmicas), primero una pendiente suave en el intervalo de 260 a 550°, que pudiera corresponder a la transición del trititanato ( $H_2Ti_3O_7$ ) a titania en la forma de anatasa. El cambio de pendiente en la línea base por arriba de 550°C podría coincidir con la transición de la titania en la forma de anatasa a la forma de rutilo.

Considerando el total de pérdida de agua que sufre el material, tenemos que disminuyó hasta un 87.47%, o sea, perdió el 12.53% en peso por agua; de este total, tenemos que se evaporó agua que estaba dentro de los poros cuando se calentó hasta 90°C aproximadamente (línea punteada en la figura 26) con lo que disminuyó 3.94%, que si se resta del 12.53% total, tenemos un 8.59% de pérdida de agua atribuible a descomposición química del trititanato. Sin embargo, es sabido que el agua dentro de poros puede permanecer a temperaturas mayores a la del punto de ebullición, así que todavía puede haber agua atrapada en los nanotubos que se evapora por arriba de los 100°C. Lo que parece ser muy probable es que la pérdida de peso por descomposición química del trititanato es menor al 8.59% si se considera que todavía hay evaporación de agua por arriba de los 100°C. Puesto que la titania ha quedado descartada de las tres posibles composiciones que se han propuesto para los nanotubos sin calcinar, tenemos que enfocarnos en las dos restantes, que son el titanato tipo lepidocrocita y el trititanato, siendo ésta la opción más probable por las evidencias presentadas. Para reforzar esta aseveración, y con la información del TGA, se pueden hacer estimados teóricos de las pérdidas de peso de los dos compuestos para ver cuáles se aproximan más al valor que obtuvimos en la prueba (máximo de 8.59%). Como se ha visto, para el trititanato la descomposición se representa así:



para el titanato tipo lepidocrocita, tenemos que su fórmula es  $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$ , donde  $\square$  es una vacante y  $x \approx 0.7$ , así que si se substituye este valor, se va a tener  $\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\square_{0.175}\text{O}_4$ . La descomposición de este material queda de la siguiente manera:



Considerando las cantidades que se descomponen, en la reacción (1) el agua corresponde a una pérdida de 7% en peso, mientras que para la reacción (2) la disminución sería del 4% en peso (ver Tabla 6). Por lo tanto, el valor más

parecido a la pérdida obtenida en la prueba es la del trititanato, que tiene un 7% de disminución teórica del peso, y con esto se tienen más elementos para decir que el componente de los nanotubos sin calcinar es el trititanato.

Con esta información se puede afirmar que la cantidad de agua que está atrapada dentro de los nanotubos y que permanece por arriba de los 100°C equivale a la diferencia de pérdida de peso experimental y teórica, es decir, queda un 1.59% en peso de agua; el total de agua que queda atrapada dentro de los nanotubos desde antes de iniciar la prueba es 5.53% en peso.

Material	% pérdida de peso por descomposición en TiO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O
Titanato tipo lepidocrocita (teórico)	4
Trititanato (teórico)	7
Nanotubos (experimental)	8.59

*Tabla 6. Resumen de los porcentajes de pérdida de peso de titanato tipo lepidocrocita, el trititanato (teóricos) y de los nanotubos (experimental).*

En resumen, el análisis termogravimétrico permite aportar una evidencia más de que el material del que están compuestos los nanotubos sin calcinar es trititanato, y que por descomposición térmica se obtiene titania. También se puede destacar la capacidad de los nanotubos de retener agua a temperaturas mayores a la de ebullición del agua.

### **Fisorción de Nitrógeno**

Una de las propiedades más importantes de un soporte es el área específica; éste dato no siempre ha sido reportado por los diferentes investigadores que han trabajado con los nanotubos de óxido de titanio; y en los

casos en los que sí se reporta, presentan valores muy diferentes entre sí [12, 15, 33, 35, 39, 50, 51], que van desde 125 m<sup>2</sup>/g hasta aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g. Para el material sintetizado en este trabajo también se llevó a cabo la medición del área superficial por el método de BET (un total de 38 muestras), así como la determinación del diámetro de poro por el método de BJH (en el Apéndice I se pueden ver los ejemplos de cálculo del área superficial así como de la distribución de poro). En la figura 27 se muestran las isothermas seleccionadas de los nanotubos sin calcinar y calcinados, en la que se observa que ambas describen el mismo patrón de adsorción-desorción, pero la isoterma de la muestra calcinada presenta una cantidad adsorbida menor, lo que se ve reflejado en el área superficial: 273 m<sup>2</sup>/g en los nanotubos calcinados contra 346 m<sup>2</sup>/g de los nanotubos sin calcinar, es decir, una disminución del 20%.

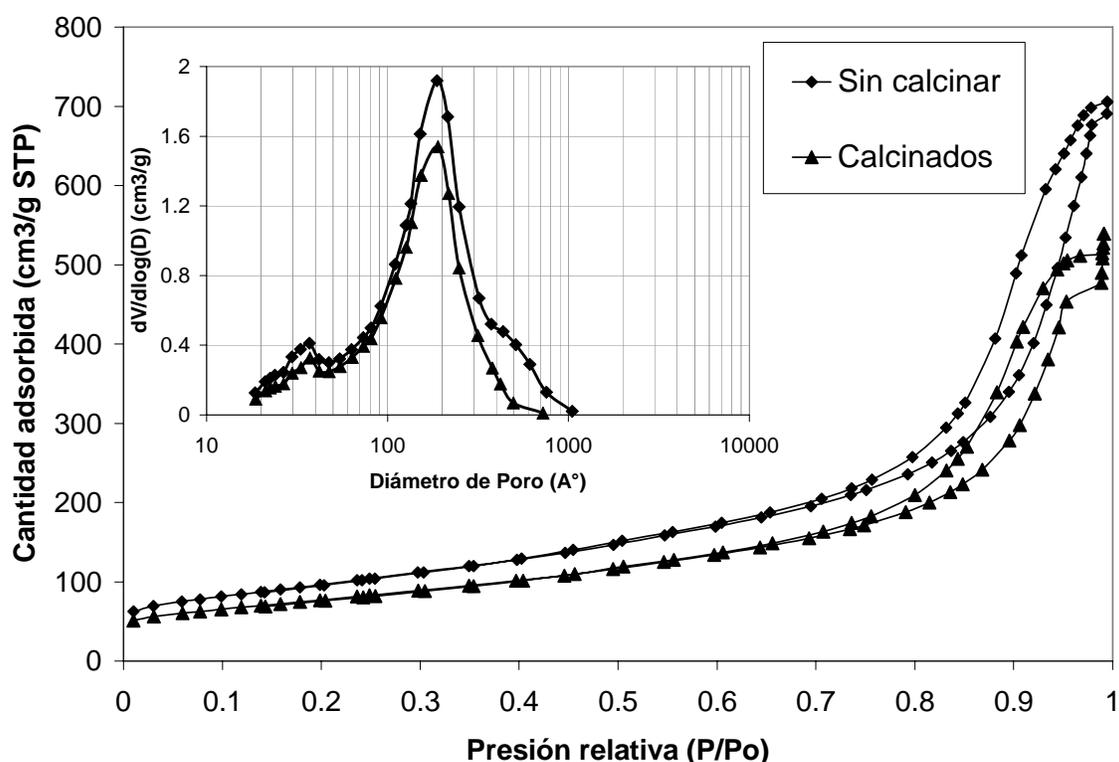


Figura 27. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de una muestra de nanotubos, sin calcinar y calcinada a 300°C. La gráfica insertada es la distribución de tamaño de poro tomada de la rama de desorción obtenida por el método de BJH.

Muestra de nanotubos de óxido de titanio	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro promedio BJH (Å)
Sin calcinar	346	107
Calcinados a 300°C	273	104

*Tabla 7. Resumen de los resultados de las propiedades texturales obtenidos para los nanotubos preparados en este trabajo.*

No hubo cambio en la distribución de tamaños de poro al comparar las muestras calcinada y sin calcinar (ver gráfica insertada de la figura 27), aunque sí disminuyó el volumen del poro para la muestra calcinada debido a la disminución del área superficial. En la Tabla 7 se resumen los datos obtenidos.

Se observa en las dos isotermas que la trayectoria de la rama de adsorción y la de desorción son iguales hasta altos valores de presión relativa ( $p/p_0$ ), es decir, la histéresis se presenta en valores de  $p/p_0$  mayores de 0.65. La histéresis es del tipo IV, la cual es asociada a materiales mesoporosos.

Se observa en las isotermas primeramente una tendencia de poca adsorción de nitrógeno desde el inicio hasta una  $p/p_0$  de 0.65 (la cantidad apenas se incrementa en este intervalo de 60 a 180 cm<sup>3</sup>/g STP), lo que nos dice que no hay microporos. A partir de una presión relativa de 0.65 se da la histéresis, y el incremento muy grande de la cantidad adsorbida de nitrógeno, de 200 a casi 700 cm<sup>3</sup>/g STP en un intervalo de  $p/p_0$  apenas de 0.65 a 0.95; en este caso el incremento tan grande de gas adsorbido se debe a que se están llenando los poros del material, que por el rango de presiones parciales en donde se lleva a cabo, nos indica que son mesoporos más bien grandes. La histéresis de esta isoterma indica que se tienen poros rectos y largos [75], tal como lo confirman las

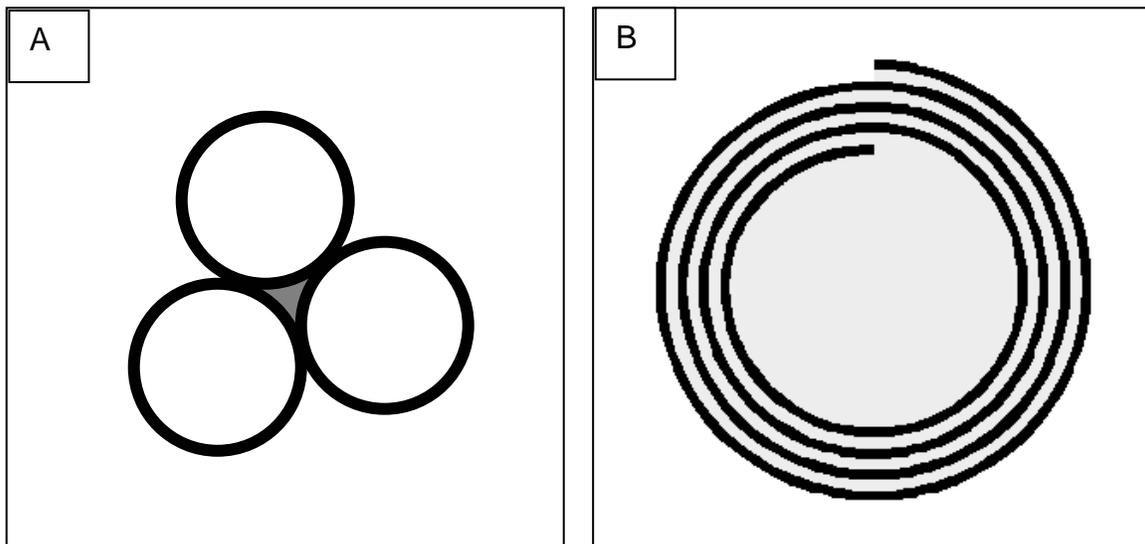
imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) (ver figura 16 A). Por último, en el rango de  $p/p_0$  que va de 0.95 a 1 se observa cambio en la isoterma que parece formar una pequeña meseta, la cual se atribuye a la fisorción en poros intersticiales formados por nanotubos que están acomodados en forma desordenada, tal como se observa en la figura 25 B.

En la gráfica insertada de la figura 27 se observan dos picos en la curva de distribución de tamaño de poro. El más importante se encuentra en un diámetro de 20 nm (200 Å) y el cual se asigna al diámetro interno de los nanotubos; el otro pico se encuentra en 4 nm (40Å), y del cual no se puede decir con seguridad a qué corresponde, ya que de las imágenes de microscopía no se ha detectado una estructura o poro de estas dimensiones, pero lo que se puede especular es que cuando se tienen haces de nanotubos, como los que se mencionan en la sección de microscopía SEM, al estar unidos los nanotubos deben formar poros intersticiales en los sitios donde se unen (ver figura 28 A). Además se observa en la gráfica de distribución de tamaño de poro un “hombro” en la curva en la región de 50 nm de diámetro (500 Å), el cual corresponde probablemente a los poros intersticiales que forman los nanotubos al estar acomodados desordenadamente.

Es necesario hacer notar que el pico principal de la gráfica de distribución de tamaño de poro (imagen insertada en la figura 27) corresponde a un diámetro de alrededor de 20 nanómetros (200 Å), lo que parece entrar en contradicción con lo observado en las imágenes TEM en donde tenemos un diámetro interno de aproximadamente 9 a 16 nanómetros. Una característica importante de los nanotubos es que al verlos de frente vemos una sección espiral en la pared del nanotubo, es decir, el nanotubo está formado por una lámina enrollada que da varias vueltas. Está reportado que la separación entre las capas es de alrededor de 0.78 nm [37]; lo que se determinó en este trabajo es que estos espacios son de alrededor de 0.7 nm y el espesor de la pared es de 0.5 nm. Tal como se aprecia en la figura 28 B, el área transversal de un nanotubo incluye tanto la

correspondiente al diámetro interno como el espacio entre las capas de la pared del tubo.

Tenemos entonces que al estar conectado el diámetro interno con los espacios entre las capas de las paredes puede darnos un diámetro de poro aparente, esto es, el diámetro que se calcularía a partir de la sección total del nanotubo y que incluye el área del diámetro interno más los espacios entre las capas de la pared; este valor sería el diámetro de poro reportado de las mediciones por el método BJH (imagen insertada de la figura 27). Por ejemplo, para un nanotubo de 13 nm de diámetro interno con 4 vueltas, un espacio entre capas de 0.70 nm, y un espesor de pared de 0.4 nm, al calcular el área (la sección transversal del tubo) va a dar un área equivalente a un diámetro de 20.7 nm (Ver Apéndice II).



*Figura 28. A) Esquema de un poro intersticial formado en un haz de tres nanotubos vistos transversalmente, el cual es el hueco de color gris. B) Esquema de la vista transversal de un nanotubo ideal. Es evidente que el área transversal no sólo incluye al diámetro interno y externo del tubo sino también al espacio entre las capas.*

Al comparar los nanotubos de alta área superficial con los de baja, se observarán pocas diferencias en las isothermas (figura 29); tienen la misma forma pero la del material de baja área es más pequeña. En cambio, al ver la distribución de tamaño de poro (imagen insertada de la figura 29) se advierte que los nanotubos tienden a tener un tamaño de poro mayor cuando el área es baja, y un volumen de poro menor.

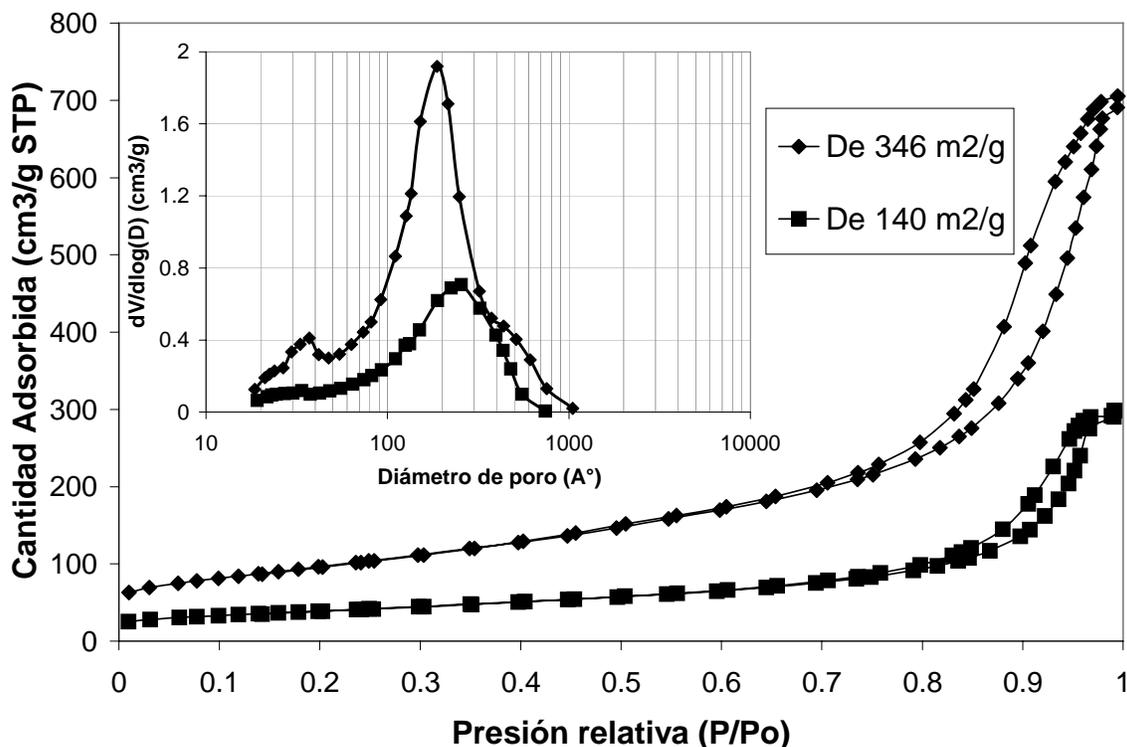


Figura 29. Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de: A) dos muestras obtenidas en este trabajo de nanotubos con diferentes áreas superficiales. La imagen insertada es la distribución de tamaño de poro tomada de la rama de desorción obtenida por el método de BJH. Ambas muestras fueron preparadas a  $110^\circ\text{C}$  durante 20 horas sin calcinación posterior, pero con diferente concentración de la solución de NaOH en la síntesis: para la muestra de alta área superficial se empleó una solución de NaOH 10 M, mientras que con la de baja área superficial se utilizó una solución de NaOH 4 M.

Nanotubos de óxido de titanio	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro promedio (rama de desorción) BJH (Å)
Alta área superficial sin calcinar	346	107
Alta área superficial calcinado	273	104
Baja área superficial sin calcinar	140	119
Baja área superficial calcinado	132	119

*Tabla 8. Resumen de los diámetros promedio de los nanotubos de alta y baja área superficial. La temperatura de calcinación fue 300°C en aire durante 4 horas.*

Es decir, al tener un área superficial menor, se tendrán nanotubos en menor cantidad pero con tamaño de poro mayor; esto se ve reflejado también en el diámetro promedio de poro (BJH), como se observa en la tabla 8.

Se pueden obtener diámetros de poro mayores si en la síntesis se usa una menor concentración de NaOH para sintetizar nanotubos de baja área superficial, debido tal vez a la explicación que dan Chen y colaboradores [41] (ver en los antecedentes, páginas 15-16), en la que según estos investigadores, la lámina que va a dar origen al nanotubo interacciona con el NaOH ocasionando que los grupos OH queden en su superficie; pero el número de grupos va a depender de la concentración del NaOH, es decir, a menores concentraciones de NaOH habrá menos grupos OH en la superficie de la lámina. Los grupos OH interactúan con los enlaces “colgantes” de la superficie, provocando que se curve la lámina, pero cuando se tienen muchos grupos OH la lámina se curvará más, y al curvarse más dará un diámetro de poro menor; en el caso contrario, si el número de grupos OH en la superficie es menor, la lámina se curvará menos, dando por resultado un diámetro de poro mayor, que es lo que observamos en la gráfica insertada de la figura 29.

Resumiendo, con la síntesis hidrotermal es posible obtener nanotubos con áreas superficiales BET de  $346 \text{ m}^2/\text{g}$  cuando están sin calcinar, pero una vez calcinados se experimenta una disminución del área superficial de un 20%, que para efectos prácticos es todavía una buena área superficial ( $273 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Las isotermas presentan histéresis debido a que una vez que se llenan los nanotubos, se empiezan a llenar los poros intersticiales que se forman entre los nanotubos ya que están agrupados de una manera desordenada; estos poros no son de diámetro uniforme a lo largo de su longitud lo que provocará que la adsorción se haga a una velocidad diferente de la desorción.

Se pudo establecer que existe un tamaño de poro aparente de nanotubo, que es aquél que se obtendría a partir del área transversal del nanotubo, que incluye el diámetro interno más los espacios entre las capas de la pared del nanotubo y que se encuentran conectados con el diámetro interno. Este diámetro aparente de poro es mayor que el diámetro interno, tal como se ha podido verificar al comparar la distribución de tamaño de poro que se obtiene por el método de BJH, con lo que se observa por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Esto se debe a que los espacios intercapa de las paredes del nanotubo también contribuyen a la fisorción de nitrógeno, y al estar comunicados con el diámetro interno del mismo se obtiene una estimación mayor del diámetro de poro por el método de BJH.

Se pudo observar por las gráficas de distribución de tamaño de poro (método BJH) que la distribución no cambia si los nanotubos son calcinados, pero si se comparan nanotubos sin calcinar de diferente área superficial, sí se observa un cambio en la distribución de tamaño de poro, siendo el de área baja el que presenta un mayor diámetro de poro. Esto se explica porque en la síntesis del nanotubo de baja área superficial se empleó NaOH de menor concentración, lo que provoca que haya menos grupos OH en la superficie de la lámina que va a dar origen al nanotubo, y origina que la lámina no se curve tanto, lo que dará por resultado un diámetro de poro mayor.

## Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Para saber si los nanotubos poseen grupos OH superficiales como los presentes en la anatasa (condición deseable para su aplicación en Catálisis) se recurrió a la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). En la figura 30 se muestra el espectro de infrarrojo de los nanotubos obtenidos en este trabajo comparado con la titania.

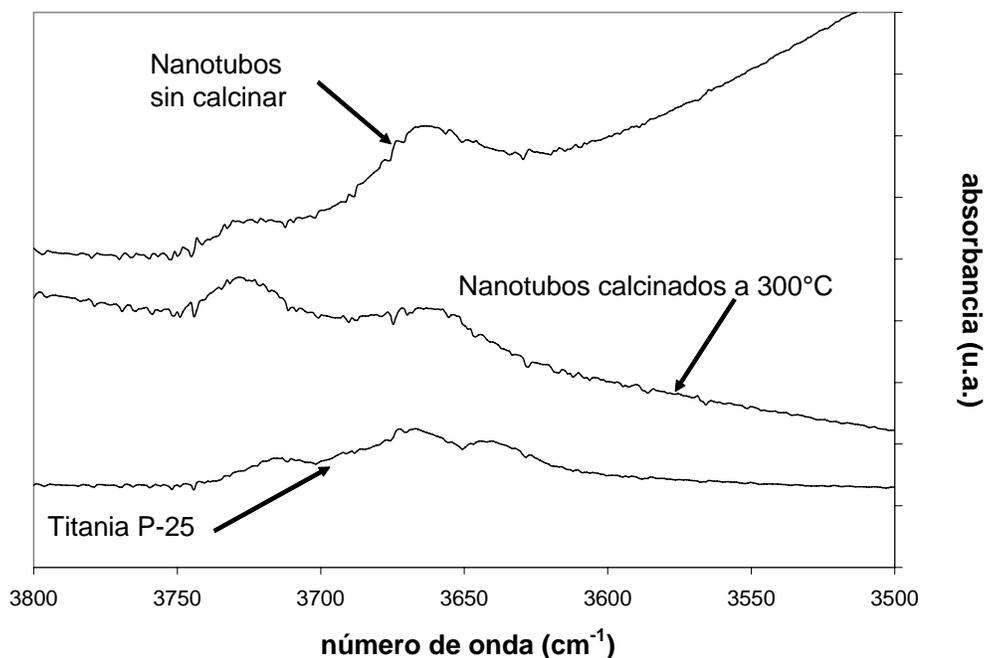


Figura 30. Espectro de Infrarrojo con Transformada de Fourier de los nanotubos obtenidos en este trabajo junto con la titania empleada en la síntesis para efectos de comparación. La temperatura de desgasificación en los tres casos fue de 300°C.

Se pueden observar dos bandas, una en 3730 cm<sup>-1</sup> y la otra en 3670 cm<sup>-1</sup> que están presentes en las tres muestras, las cuales corresponden a enlaces O-H superficiales de la titania y que se pueden aplicar a los nanotubos pues en la literatura se reporta que en 3715 y 3675 cm<sup>-1</sup> se observan dos bandas de absorción de grupos O-H unidos en este caso a titanio superficial, que son detectadas aún después de la desgasificación a vacío (10<sup>-4</sup> Torr) durante una hora a 300-400°C [1, 24].

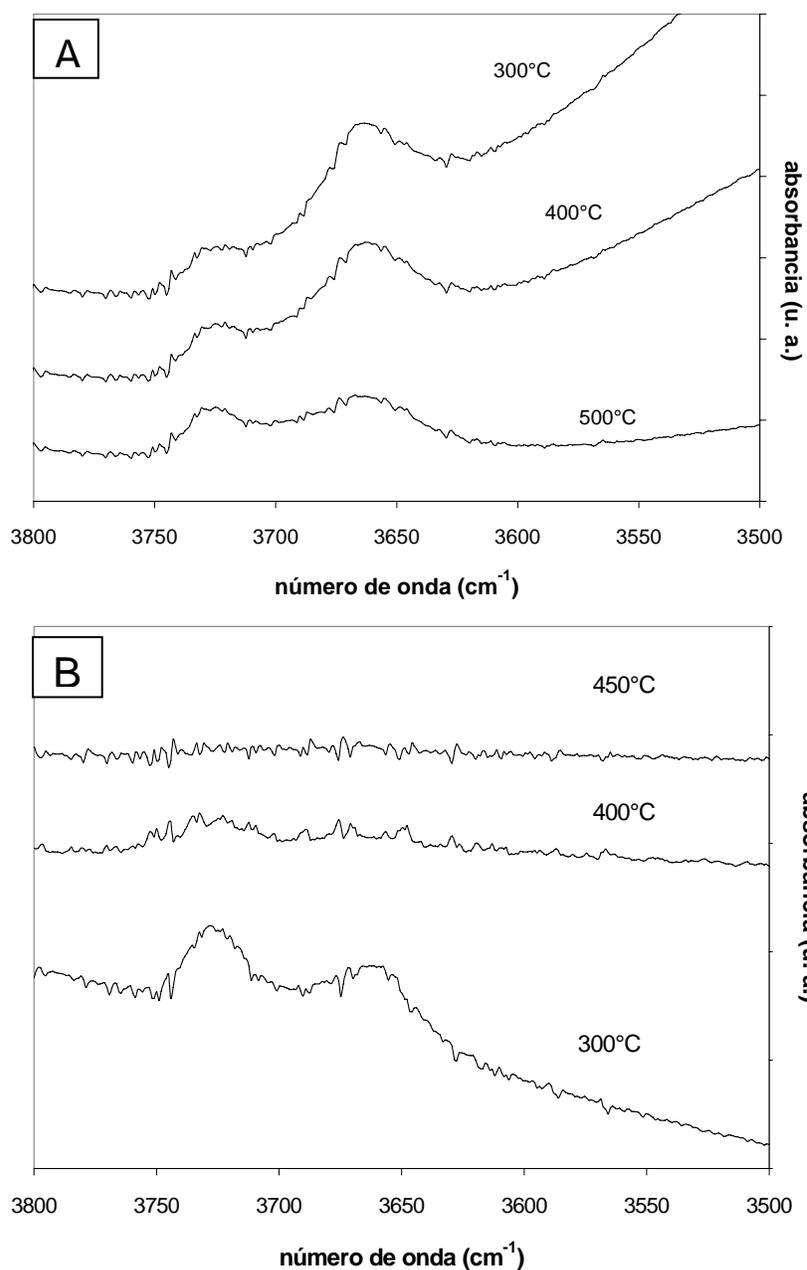


Figura 31. Espectros FTIR de nanotubos sintetizados en este trabajo, A) sin calcinar y B) calcinados a 300°C en aire durante 4 horas. Las temperaturas mostradas son a las que se desgasificaron las muestras antes de tomar el espectro de IR a temperatura ambiente (ver Parte Experimental, en la sección de caracterizaciones, página 30).

En la figura 31 se muestran los espectros FTIR de los nanotubos sin calcinar y los calcinados sintetizados en este trabajo, a diferentes temperaturas de pretratamiento. En la figura 31 A se observa que las bandas en  $3730$  y  $3670\text{ cm}^{-1}$  (correspondientes a grupos O-H) disminuyen poco su intensidad, mientras que en la figura 31 B se advierte que estas bandas llegan a desaparecer en  $450^{\circ}\text{C}$ , lo que nos habla de un proceso de deshidroxilación que sufre el material, por el doble tratamiento que recibe la muestra, esto es, la calcinación previa a  $300^{\circ}\text{C}$  en aire, y el pretratamiento a  $300^{\circ}$ ,  $400^{\circ}$  y  $450^{\circ}\text{C}$  a vacío.

**Resumiendo podemos decir que por esta técnica se puede confirmar la presencia de grupos OH superficiales en los nanotubos tanto sin calcinar como en los calcinados, parecidos a los OH que se ha reportado que están presentes en la titania; sin embargo, estos grupos, si bien tienden a permanecer en las muestras sin calcinar a pesar del tratamiento, en el caso de las muestras calcinadas observamos que se detectan muy ligeramente a una temperatura de pretratamiento de  $400^{\circ}\text{C}$  y en  $450^{\circ}\text{C}$  desaparecen, lo que nos habla de un proceso de deshidroxilación por el doble tratamiento que reciben las muestras, el de la calcinación y el pretratamiento a vacío.**

## Efecto de las variables en el área específica de los nanotubos

*En la síntesis de los nanotubos se ve afectada el área superficial por diferentes variables, lo que nos obliga a identificar cuáles son y cuál es su efecto. En específico se estudió el efecto de con qué se lavó el material, la concentración de la solución de hidróxido de sodio empleada en la síntesis, el tiempo de reacción y el tiempo de contacto con el ácido clorhídrico.*

### **Lavados del material**

Una de la primeras controversias que surgieron entre los diferentes equipos de investigadores fue el hecho de establecer en qué momento se formaban los nanotubos. De esta cuestión se derivó si los nanotubos se formaban en el reactor [13, 45, 49] o durante los lavados que se le hacen al material después de la reacción [12]. Además Chen y colaboradores [36] hacen notar que el ácido clorhídrico ataca a los nanotubos, por lo que ellos recomiendan lavar el material sólo con agua. Por estas razones se llevó a cabo un estudio del efecto de los lavados en el área superficial; para ello, de un lote sintetizado de nanotubos se dividió en tres porciones: una de material sin lavar, otra de material lavado sólo con agua y la tercera se lavó con solución de HCl 0.1 M (en realidad se lava con ácido y con agua desmineralizada ya que con el ácido el pH de la solución queda en 1 y después se lava con agua para eliminar residuos de cloruros, dejando el pH en alrededor de 5).

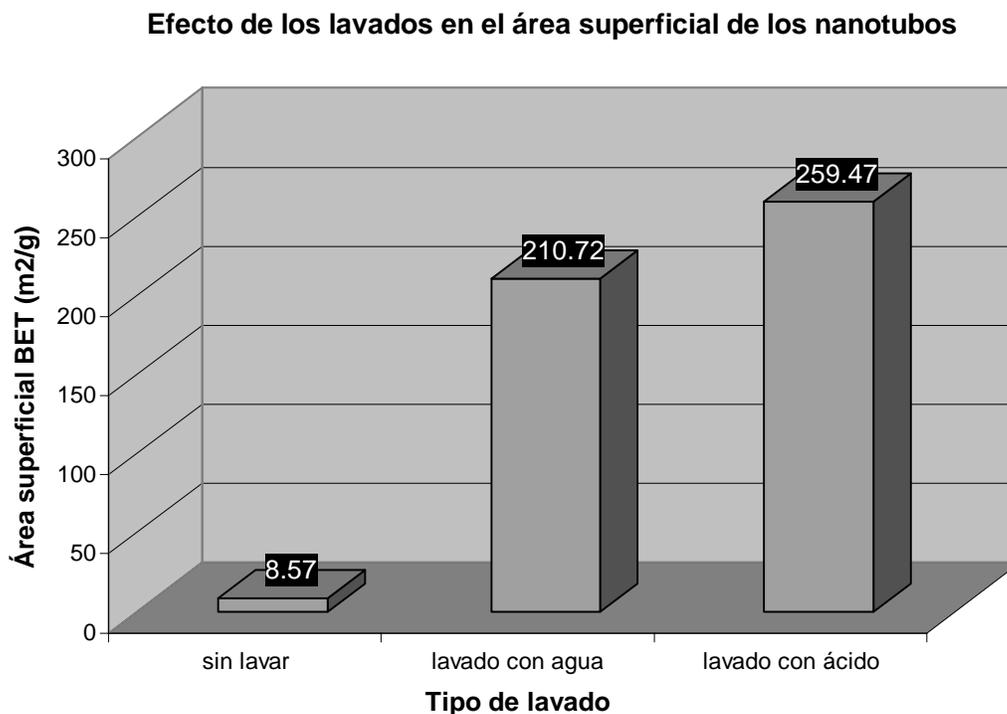


Figura 32. Gráfica en la que se compara el área superficial de los nanotubos dependiendo del tipo de lavado que se les dé.

En la figura 32 se puede observar cómo varía el área superficial del material según el tipo de lavado que se le dio: sin lavar el área superficial es de menos de  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que lavado con agua da un área de  $211 \text{ m}^2/\text{g}$ . Esto es un gran incremento pero que puede ser mejorado si se lava con la solución de ácido: se obtiene un área superficial de  $259 \text{ m}^2/\text{g}$ . Con esto se puede afirmar que los lavados son necesarios para incrementar el área superficial, y más si se hacen con solución de HCl.

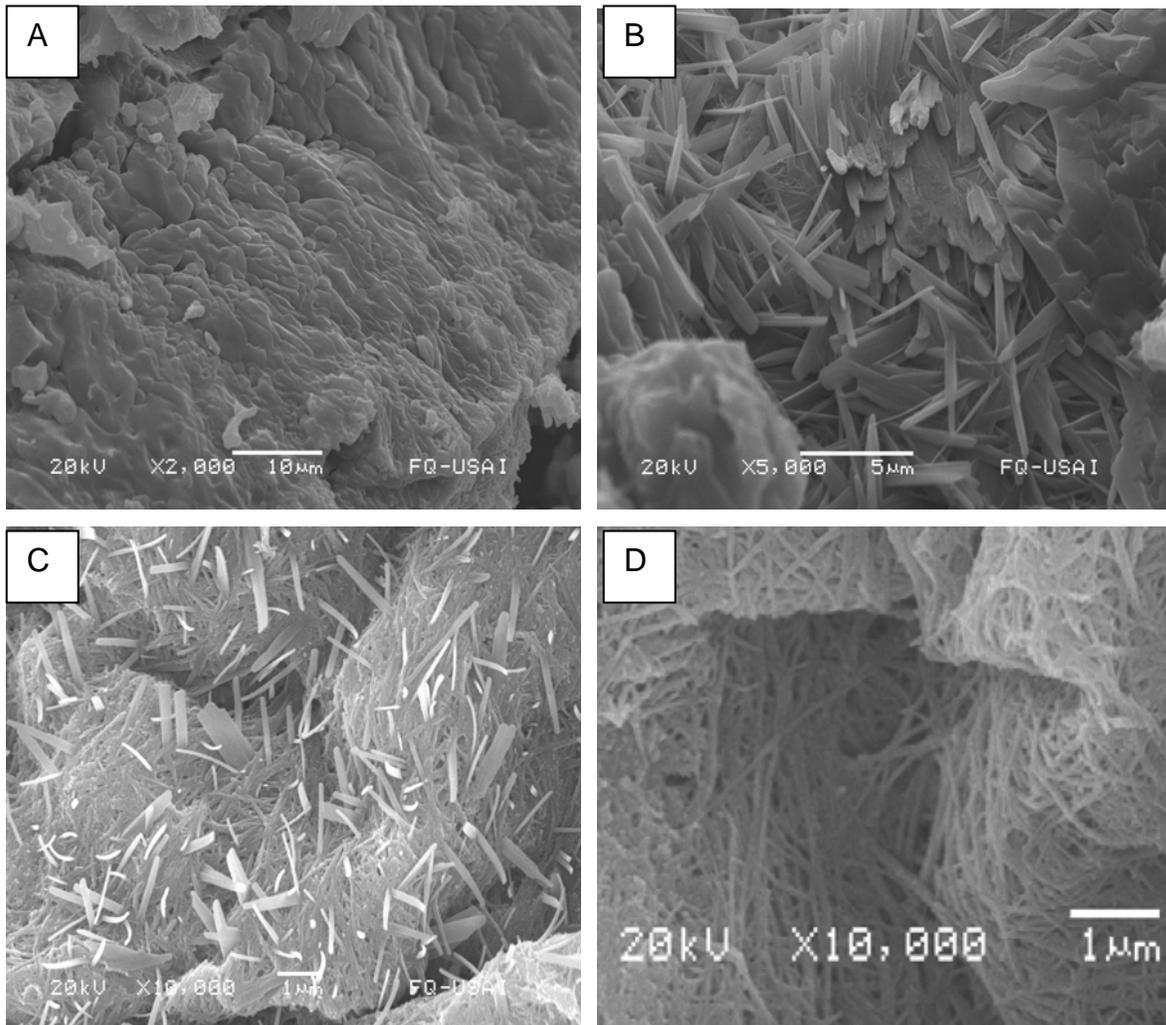


Figura 33. Micrografías SEM de la secuencia de preparación de una muestra de nanotubos, en donde vemos a la muestra A) y B) sin lavar (dos sectores distintos); C) lavada sólo con agua; y D) lavada con ácido y agua al final.

*Podemos dar una correlación de la microestructura con estos resultados, tal como se puede ver en la figura 33: la muestra sin lavar presenta unas estructuras que parecen ser láminas (figuras 33 A y B) y en las que no se aprecia que pudieran tener un área superficial alta. En la figura 33 C ya se observa una parte del material formado por los haces de nanotubos junto con unas estructuras en forma de cintas, en las que si bien hay un incremento importante del área superficial por los haces de nanotubos, con estas “nanocintas” no hay una contribución significativa en el área superficial. En la figura 33 D se observan exclusivamente haces de nanotubos, con lo que se alcanza el máximo de área superficial.*

*En resumen, el lavado es una etapa muy importante en el proceso ya que se da la formación de los nanotubos, pero no sólo es importante que se haga sino además con qué; con el agua sola se puede lograr un buen incremento del área superficial del material (nanotubos), pero si además se hace con la solución de HCl 0.1 M, se puede mejorar ese incremento.*

### **Concentración de la solución de NaOH**

*Un factor que afecta de manera importante el área superficial de los nanotubos es la concentración de la solución de hidróxido de sodio (NaOH) empleado en la síntesis. Ya algunos investigadores habían hecho observaciones en el sentido de que este factor condiciona la formación de los nanotubos [12, 41], pero no se había hecho una correlación con el área superficial. En la figura 34 se muestra una gráfica en donde se relacionó el área superficial de los nanotubos obtenidos en este trabajo con la concentración de NaOH usada para la síntesis (en todos los casos las muestras fueron lavadas con solución de HCl de 0.1 M). Como se puede apreciar, a mayor concentración mayor área superficial; en el punto de concentración cero se reporta el área superficial de la titania sin reaccionar. Por otro lado, al comparar con los resultados de Yuan y colaborador [15] se ve una tendencia muy similar en el comportamiento obtenido en este*

trabajo, donde se advierte que hay un máximo del área superficial en una concentración de 13 M, aunque esa ganancia no sea mucha.

Resumiendo, se observa una clara correlación entre el área superficial de los nanotubos y la concentración de la solución de hidróxido de sodio empleada en la síntesis; a mayor concentración de la solución, mayor área superficial de los nanotubos. Sin embargo, esta tendencia no parece crecer indefinidamente, sino que, por lo que se vio en el trabajo de Yuan et al [15], con concentraciones muy altas de la solución de NaOH el efecto en el área superficial es negativo: la concentración 10 M es conveniente para obtener buenas áreas superficiales.

### Efecto de la concentración de NaOH en el área superficial de los nanotubos

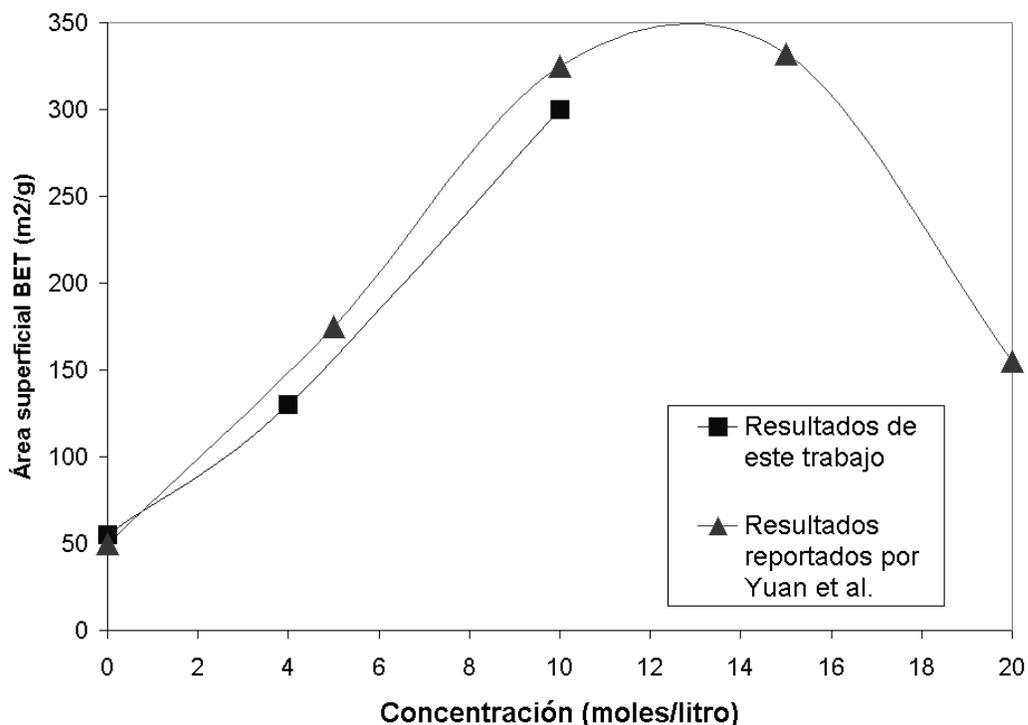


Figura 34. Gráfica de área superficial de los nanotubos contra la concentración de la solución de hidróxido de sodio empleada para su síntesis, tanto la de este trabajo como el reportado por Yuan et al [15].

### **Tiempo de reacción**

*En este aspecto, también se ha mencionado en las referencias la importancia del tiempo de reacción en la formación de los nanotubos, sin embargo no hay reportes en la literatura acerca de la relación entre el tiempo de reacción y el área superficial específica de los nanotubos. Por lo tanto se llevó a cabo una serie de experimentos en los que se varió el tiempo de reacción de una serie de lotes de nanotubos y en los que las otras variables se mantuvieron constantes, como la concentración de NaOH (10 M) y la manera de hacer los lavados (sólo se lavó con agua para evitar introducir la variable del tiempo de contacto con el ácido).*

### **Efecto del tiempo de reacción en el área superficial de los nanotubos**

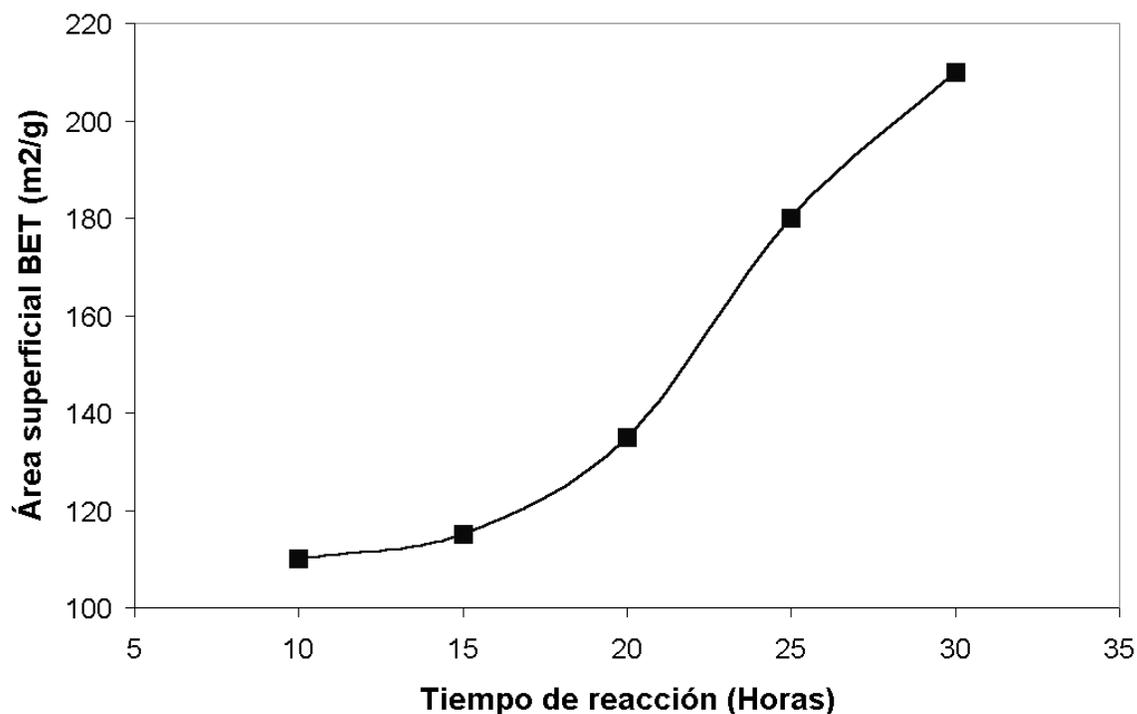


Figura 35. Gráfica de tiempo de reacción vs área superficial BET de los nanotubos obtenidos en este trabajo.

En la figura 35 se observa la gráfica obtenida de esta serie de experimentos; como es de esperarse, a mayor tiempo de reacción, mayor área superficial BET de los nanotubos. Por la tendencia observada se puede esperar un máximo en el área superficial en alrededor de 37 horas.

### **Tiempo de contacto con el ácido**

Como se ha comentado, algunos investigadores han reportado que el ácido clorhídrico daña a los nanotubos [36] durante los lavados, por lo que surgió la incógnita en este trabajo si este daño en los nanotubos pudiera afectar a final de cuentas el área superficial.

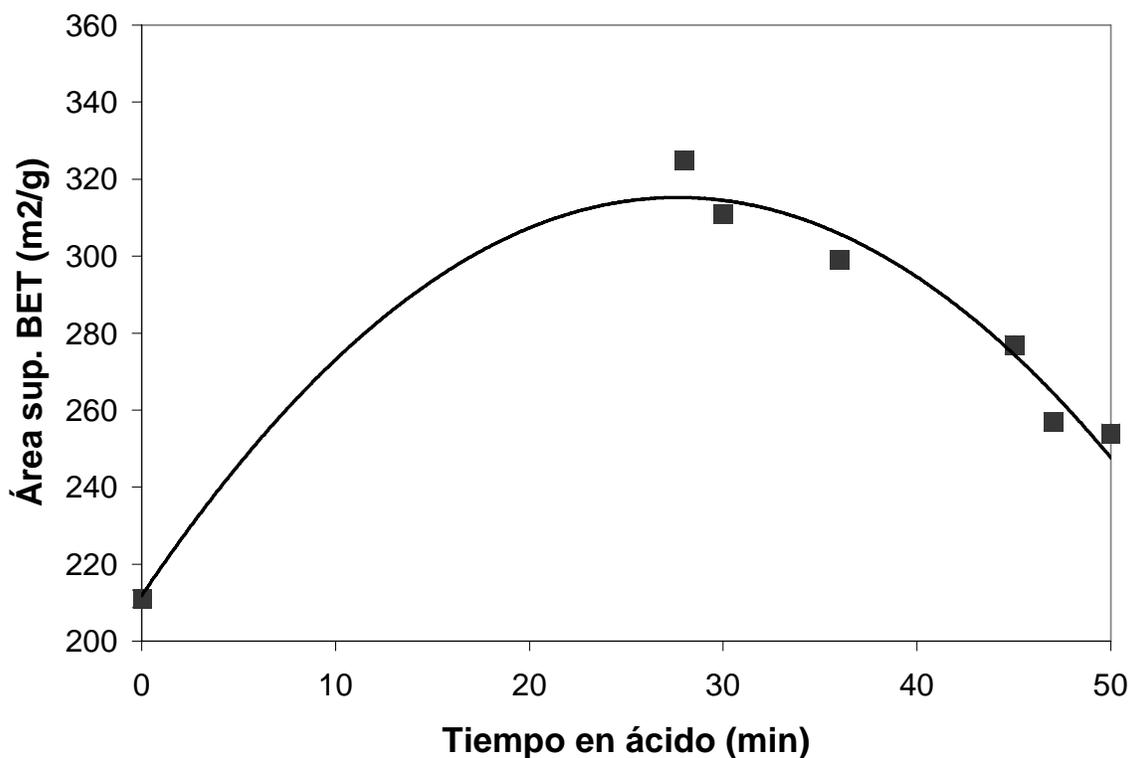


Figura 36. Gráfica de área superficial de los nanotubos obtenidos en este trabajo contra el tiempo de contacto de estos con el ácido clorhídrico 0.1 M durante los lavados.

*Se ha demostrado que sí es necesario el uso del ácido clorhídrico para obtener valores altos de esta propiedad; ésta interrogante se vio reforzada por el hecho de que las variaciones del área superficial BET en varios lotes de nanotubos que aparentemente no tuvieron diferencias en la operación. Al analizar la información se descubrió que el tiempo de contacto de la muestra con la solución de HCl sí tiene efecto en el área superficial, tal como se muestra en la figura 36.*

*Como se puede apreciar, si es grande el tiempo en el lavado con ácido de la muestra, hay un efecto negativo en el área superficial ( $254 \text{ m}^2/\text{g}$ ), mientras que si no lavamos con ácido el efecto de disminución es todavía más importante ( $211 \text{ m}^2/\text{g}$ ); por lo tanto, el tiempo óptimo es de alrededor de 25 minutos, donde alcanzamos un máximo de  $325 \text{ m}^2/\text{g}$ . Esto lleva a la conclusión de que el ácido clorhídrico debe usarse con cuidado, ya que si bien es cierto que su acción es necesaria para la completa formación de los nanotubos, también es cierto que demasiado tiempo en contacto puede provocar el daño en los nanotubos y por ende, una disminución en el área superficial.*

## **Mecanismo de formación de los nanotubos**

Uno de los puntos en los que todavía no hay un acuerdo general es acerca del mecanismo de formación; en lo que sí parece haber un consenso es en que los nanotubos se forman a partir de una lámina plana que se enrolla. Sin embargo, recientemente Kukovecz et al [53] sugieren un mecanismo distinto, en el cual proponen que se forman “nanobucles”, que vendrían a ser espirales de 10 nm de diámetro y de aproximadamente 10 nm de longitud, las cuales actúan como semillas al crecer en dirección longitudinal para formar los nanotubos. (Figura 37). Estos investigadores afirman que hasta ahora no se han aportado pruebas favorables a la hipótesis de la “exfoliación” de láminas. En este trabajo se hicieron esfuerzos para tratar de identificar cuál es el mecanismo real de formación de los nanotubos.

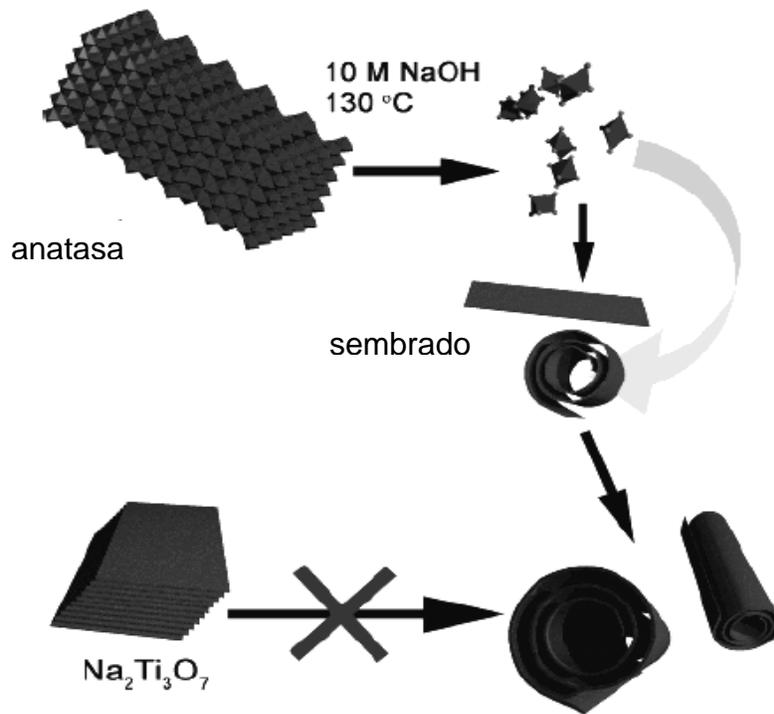
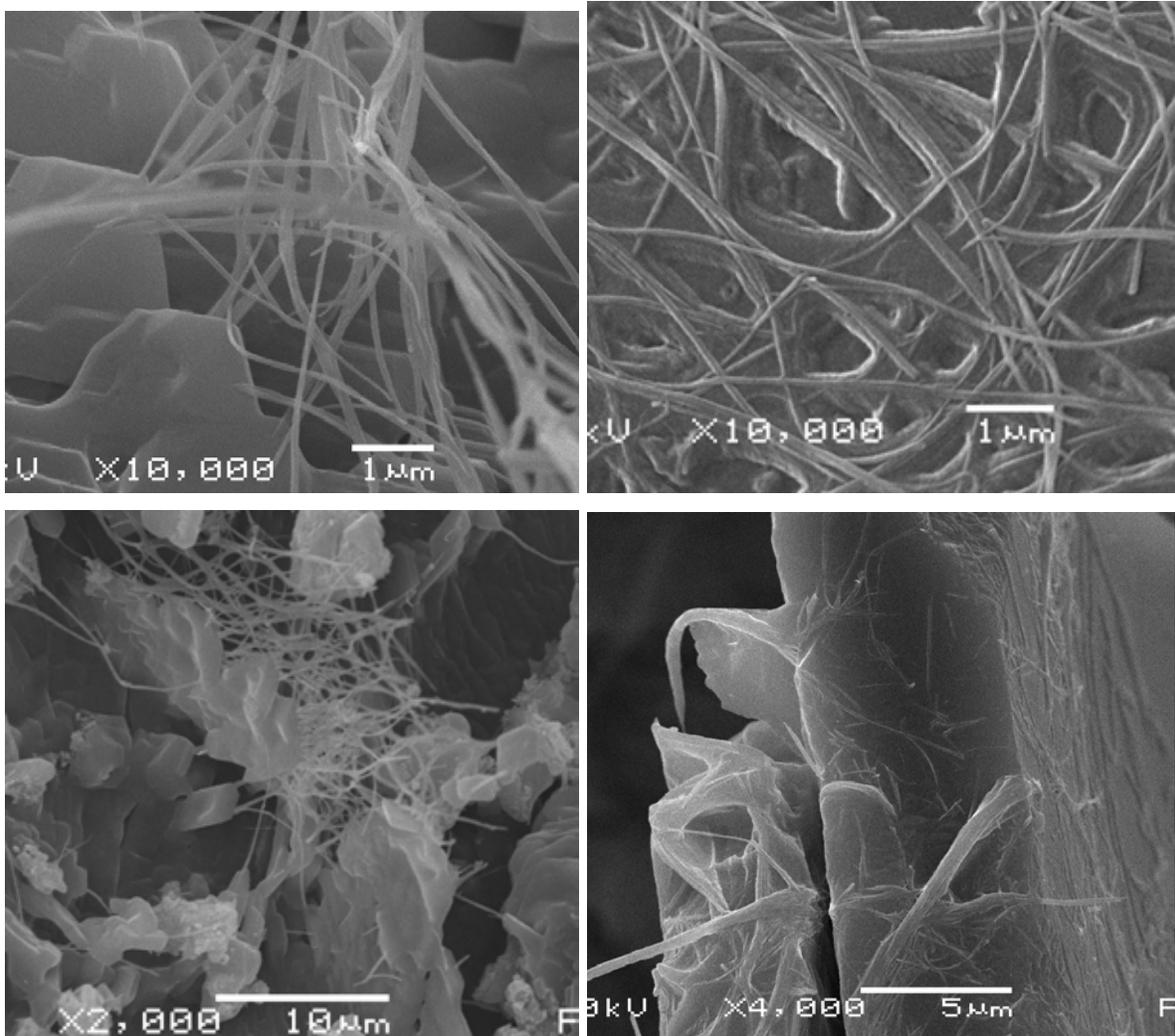


Figura 37. Esquema del mecanismo de formación de nanotubos de óxido de titanio propuesto por Kukovecz et al. (tomado de la ref. [53]).

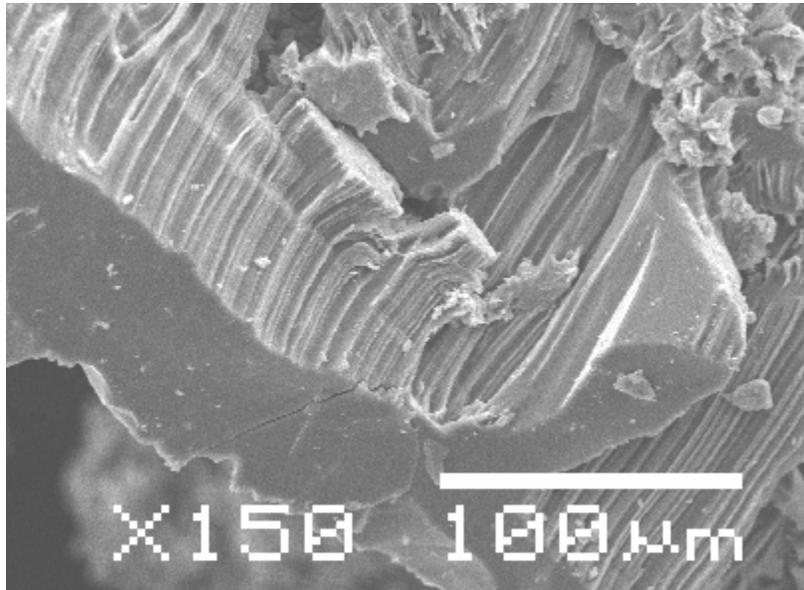
Para ello recurrimos a la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), aplicándola a muestras sin lavar de los nanotubos. De hecho, aquí surge otra controversia, pues diversos autores afirman que los nanotubos se forman durante la reacción [13, 45, 49], mientras que otros afirman que es durante los lavados [12]. Considerando que tal vez las condiciones experimentales no son las mismas, se procedió a buscar nanotubos en muestras que no hayan sido lavadas.

Como se observa en la figura 38, sí hay nanotubos en el material sin lavar, pero es bastante escaso su número. Esto nos indica que sí pueden darse los nanotubos durante la reacción, pero las condiciones no permiten hacer más que unos cuantos: por ello, los lavados sí son necesarios para la formación de estas nanoestructuras, tal como lo afirmó el equipo de Kasuga [12, 33].

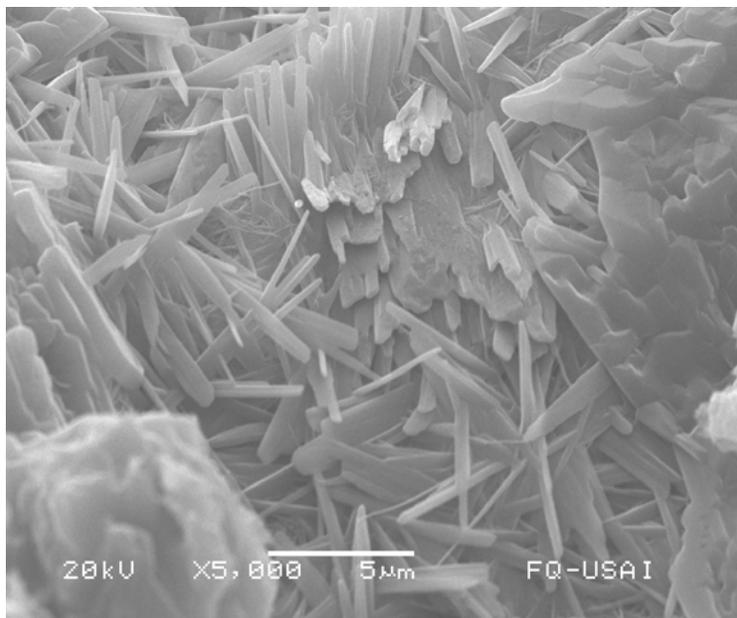


*Figura 38. Micrografías SEM de diversas muestras sin lavar, en las que se aprecia la presencia de nanotubos, pero que constituyen la excepción. La mayor parte del material está en forma de bloques o láminas.*

Ahora bien, la gran mayoría de los nanotubos se forma en los lavados, y parten, según la teoría, de láminas planas que están apiladas. En la búsqueda que se hizo se encontró una estructura que parece corresponder con esta descripción (ver figura 39).



*Figura 39. Micrografía SEM de una muestra sin lavar de nanotubos, en la que se aprecian las láminas apiladas de las que surgirán los nanotubos.*



*Figura 40. Micrografía SEM de una muestra sin lavar en la que se pueden ver los “nanocinturones” que son probablemente formados a partir de bloques más grandes.*

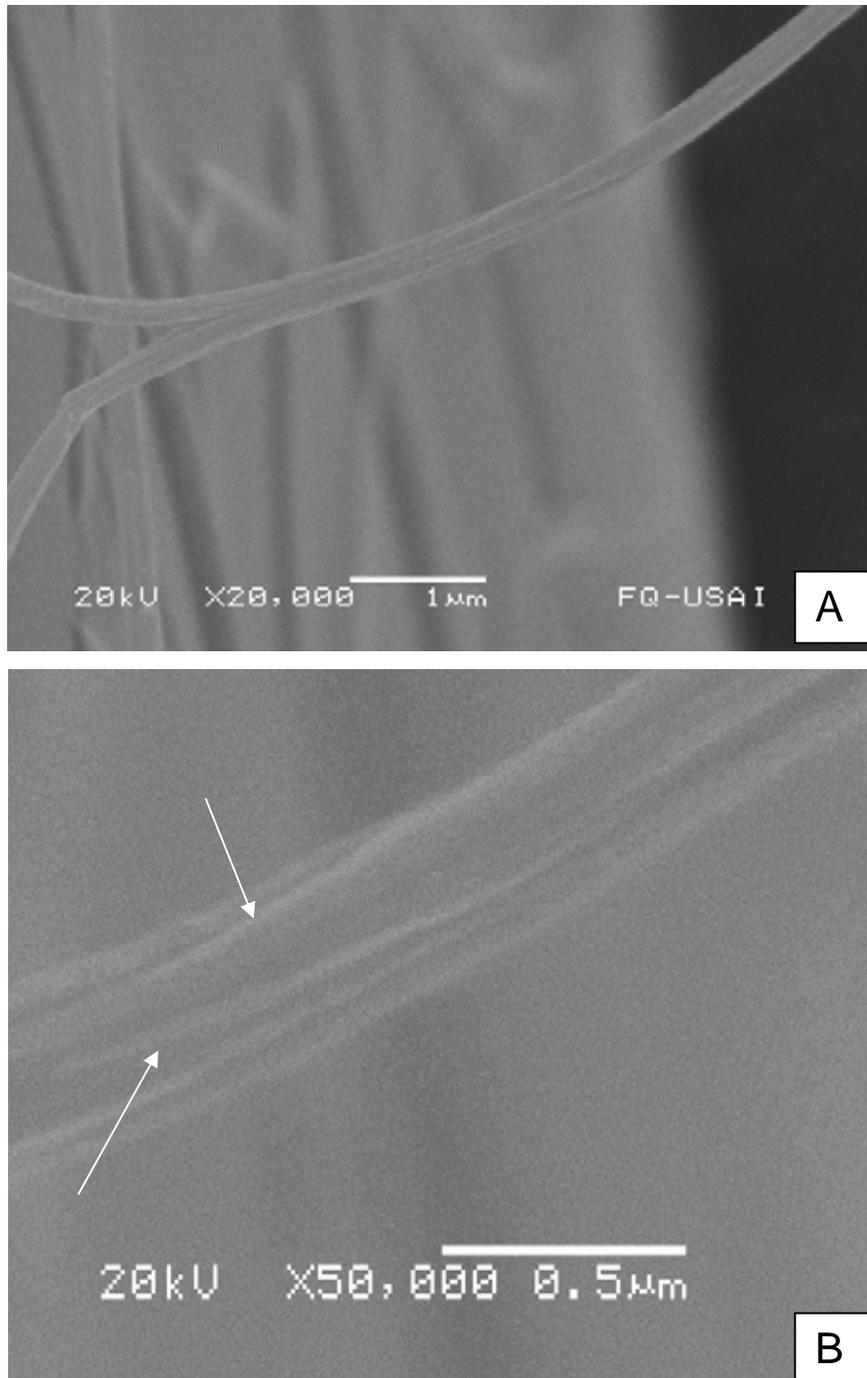
Se encontró en otra imagen que aparentemente, estas láminas pueden desprenderse en pequeños bloques o “nanocinturones” (figura 40), antes de desprenderse las láminas una por una.

Este proceso de formación también se da durante la reacción, ya que esta muestra es sin lavar. Lo que queda claro es que no se da en toda la muestra sino sólo en algunas partes, tal como se puede ver en la figura 33 A y B. El siguiente paso, es el desprendimiento de las láminas individuales para formar los nanotubos: estas imágenes son difíciles de obtener, porque con lavar poco el material ya se forman los nanotubos (ver figura 33 C), y no se encuentran láminas sueltas. Por otro lado, este proceso se da con tamaños de lámina que se encuentran en el límite de resolución del equipo; sin embargo, en la figura 41 se pudo encontrar el proceso de exfoliación en una muestra sin lavar.

En la figura 41 A se puede observar el momento en que dos láminas se están desprendiendo; al hacer una inspección más cuidadosa, se observa que en realidad son grupos de láminas apiladas. Es en la figura 41 B en donde se distinguen las tres capas que forman al apilamiento, y lo que es más interesante, se alcanza a distinguir el momento en que se están enrollando las láminas: éstas tienen decenas de micras de longitud y unos 220 nm de ancho. Por lo que se ve en la imagen el enrollamiento tiene las siguientes características (en las figuras 42 y 43 se esquematiza este proceso):

- Se da conforme se va desprendiendo la lámina.
- Se da por el lado más angosto de la lámina.
- Se da en los dos bordes de la lámina de manera simultánea.

Por este último punto se podría explicar el por qué los nanotubos aparecen en haces o grupos, principalmente de dos (ver figuras 15 y 17 C). No hay un trabajo publicado que haya presentado estas evidencias.



*Figura 41. Imágenes SEM de una muestra de nanotubos sin lavar, en donde se ve A) dos láminas en el momento de separarse, y B) una ampliación de estas láminas en donde se observa que la lámina superior se está enrollando por los dos bordes (flechas blancas).*

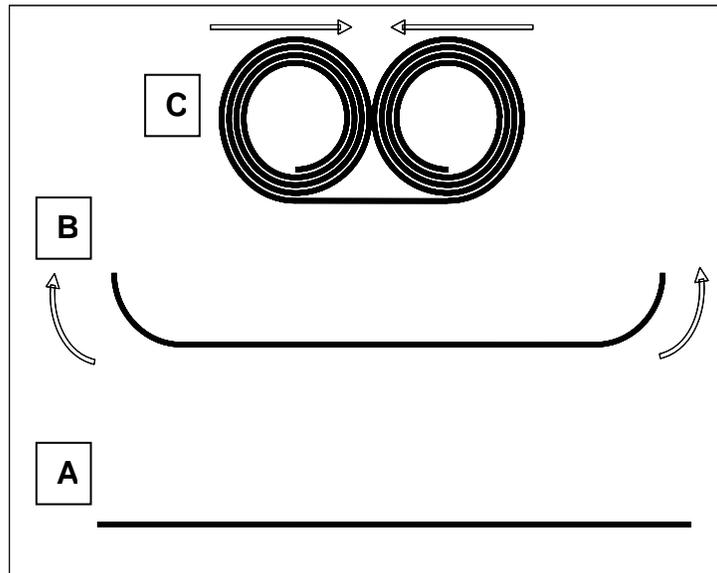


Figura 42. Diagrama simplificado del proceso de formación de los nanotubos, visto de frente; partiendo de una lámina plana (A), se da el proceso de enrollamiento por los extremos de la lámina (B), dando como resultado dos nanotubos (C).

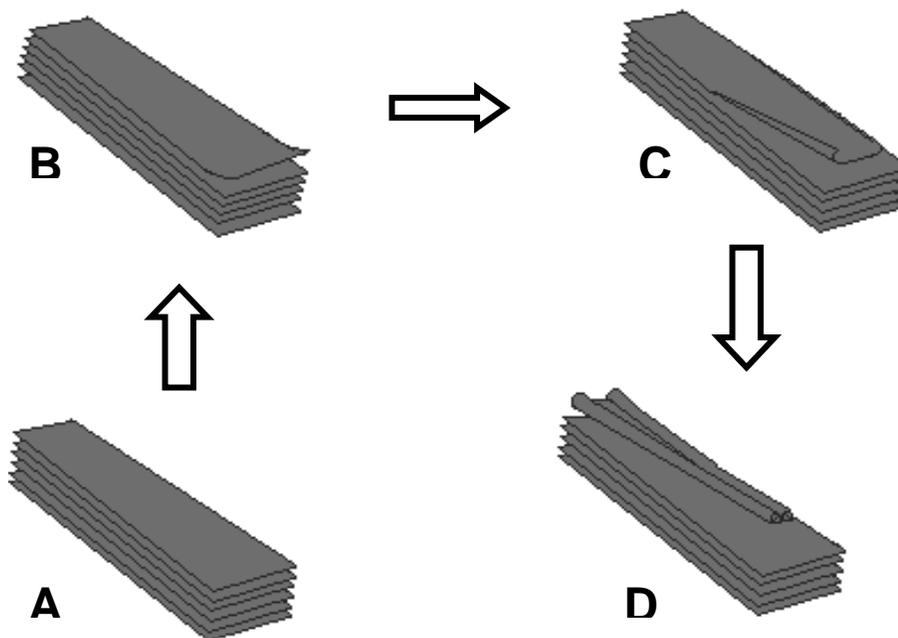
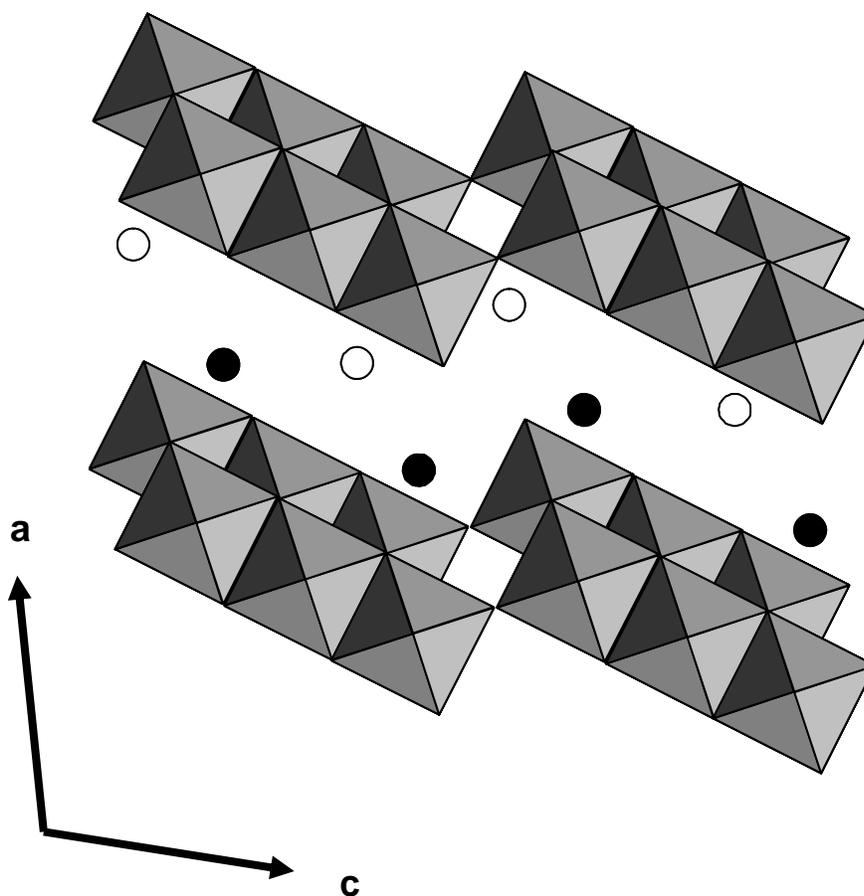


Figura 43. Esquema del proceso de formación de los nanotubos A) partiendo de un apilamiento de láminas, B) comienza a separarse la lámina más externa, C) durante la separación la lámina plana empieza a curvarse de los extremos, D) formando dos nanotubos por el enrollado hasta que se juntan.

Hasta ahora se ha hecho una reconstrucción de qué es lo que sucede a nivel nanoscópico, pero falta decir qué es lo que sucede a nivel molecular. Tomando en cuenta lo que ya se mencionó en los antecedentes de los diferentes mecanismos propuestos, y considerando por las diferentes evidencias que lo que tenemos es trititanato, el mecanismo se daría de la siguiente forma:

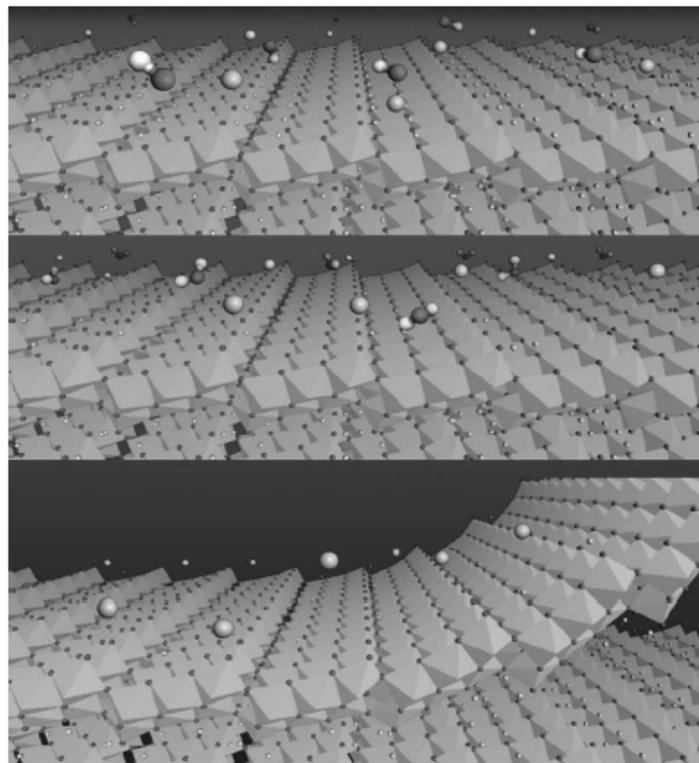
En el seno de la reacción, el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{NaOH}$  reaccionan formando el compuesto trititanato de sodio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ), el cual ya desde el trabajo de Andersson y Wadsley en 1961 [64] se estableció que es un compuesto que forma



*Figura 44. Esquema de la estructura cristalina del trititanato de sodio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ). Los círculos representan a iones sodio; considerando que los octaedros tienen una altura igual a 1, los círculos blancos están en nivel  $y = \frac{1}{4}$  y los negros están en el nivel  $y = \frac{3}{4}$ . (Basado en la ref. [65]).*

nanoláminas que se apilan, y en el trabajo de Izawa y colaboradores en 1982 [65] se estableció que el trititanato de sodio puede cambiar fácilmente a trititanato con someterlo a un ambiente ácido, en donde se intercambian los iones sodio por protones.

El trititanato de sodio está formado por bloques de octaedros que comparten la arista, y cada octaedro está formado por  $TiO_6$ , como se había mencionado en los antecedentes. Su estructura cristalina es igual a la del trititanato ( $H_2Ti_3O_7$ ), con la excepción de que los iones sodio (que están en lugar de los protones) no están unidos a la esquina de los octaedros, sino que se encuentran en los espacios entre las capas, como se puede ver en la figura 44.



*Figura 45. Esquema que representa el proceso de exfoliación de las láminas de trititanato, según Zhang et al. [44]. Este modelo, con variaciones, se aplica a este trabajo.*

Estos iones sodio pueden intercambiarse fácilmente por protones, con tener al cristal en una solución ácida; entonces, el trititanato de sodio se transforma en trititanato ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) y es durante este cambio que sufre la exfoliación la lámina, lo que provocará que se enrolle.

La fuerza motriz de este enrollamiento la podemos explicar con algunas modificaciones del trabajo de Zhang et al [44], en el que explican que la exfoliación y enrollamiento se dan porque las láminas, aunque simétricas, tienen un ambiente químico distinto en cada cara, especialmente para la lámina de la superficie ya que el trititanato (formado durante la reacción según estos autores) pierde sus protones que están expuestos a la solución concentrada de NaOH, ya que forman agua con los iones  $\text{OH}^-$ , creando una tensión entre un lado y otro de la lámina, hasta que llega a un valor crítico de energía de tensión que provoca, que se curve la lámina y sea expulsada (ver figura 45).

Con las evidencias recabadas en este trabajo se modifica este modelo. En lugar de tener en el seno de la reacción trititanato ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) tenemos trititanato de sodio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ); y al pasar a la etapa de lavado del material, queda expuesto ya sea al agua o a la solución ácida, en la que se lleva a cabo el intercambio iónico de sodio por protones. Primero en las láminas más externas, lo que provocará esta tensión al ser momentáneamente asimétrica la lámina al tener un lado con protones (la parte que está en contacto con la solución ácida o el agua) y por el otro iones sodio (el bulto del cristal), hasta que se alcanza un punto crítico de la energía de tensión en la superficie, que provocará que la lámina se curve y sea exfoliada al mismo tiempo, tal como se observa en la figura 41. Durante el curvamiento, la parte oculta de la lámina queda expuesta a la solución ácida, completando el intercambio de iones sodio por protones tanto en la lámina saliente como en la que queda descubierta. La lámina que se va enrollando no sufrirá un “desdoblamiento” al equilibrarse el ambiente químico en ambas caras, es decir que sólo va a tener protones, porque ya libre la lámina va a tender a tener una menor energía del sistema, y esto lo consigue manteniéndose enrollada. Como se

ha visto, la lámina extendida tiene una alta relación superficie a volumen, lo que se traduce como una alta energía del sistema [43]; de esta manera quedan formados los nanotubos.

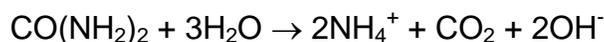
## **Depósito-Precipitación de nanopartículas de oro sobre nanotubos de óxido de titanio**

Pensando en usar a los nanotubos como soporte catalítico, esta parte del estudio se enfocará en la preparación de un catalizador de oro soportado en este material. La razón de esta elección tiene que ver con el hecho de que se sabe que el oro soportado en titanía tiene muy buena actividad catalítica para reacciones como la del desplazamiento del gas a agua (producción de hidrógeno a partir de CO y agua) [51], oxidación de CO [59] y la hidrogenación de crotonaldehído [60].

Una de las mejores formas de preparar catalizadores del tipo Au/TiO<sub>2</sub> es el método de depósito-precipitación [58], en el cual al depositar sobre TiO<sub>2</sub> P-25 con 45 m<sup>2</sup>/g de superficie se obtienen partículas de oro de menos de 5 nanómetros de diámetro, ya que con esos tamaños es posible optimizar la actividad catalítica del oro [59].

El método de Depósito-Precipitación original fue propuesto por Geus para catalizadores Ni/SiO<sub>2</sub> [67]. Haruta y colegas fueron los primeros en usar este método para depositar nanopartículas de oro en dióxido de titanio [66] en el que emplean hidróxido de sodio (NaOH) para modificar el pH de la solución. El método consiste en agregar en una suspensión acuosa del soporte al precursor del metal y subsecuentemente es precipitado en forma de un complejo por aumento del pH debido a la adición de una base. La superficie del soporte actúa como un agente nucleante, con el inconveniente de que la mayor parte del precursor no se une a él; sin embargo este problema puede solucionarse previniendo que la precipitación del metal se dé lejos de la superficie del soporte. Para lograr esto se debe cambiar el hidróxido de sodio (NaOH) por urea (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); esta variación del método se debe a Zanella y colaboradores (ver referencia [58]), y su ventaja es que la urea

genera, por descomposición, iones  $\text{OH}^-$  de una manera gradual y homogénea de acuerdo a la siguiente reacción:



Con lo que se evita que el pH aumente de una manera brusca a nivel local y con ello que precipite prematuramente el hidróxido del metal [58]; esta descomposición se da a  $80^\circ\text{C}$ .

Cuando se adiciona el ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) a la mezcla de reaccionante y se lleva a  $80^\circ\text{C}$ , se da la reacción con la urea formando un precipitado naranja, de tal forma que antes de una hora todo el ácido cloroáurico reaccionó formando un compuesto amorfo que tiene la siguiente composición atómica:  $\text{AuN}_{2.2}\text{O}_{1.2}\text{C}_{0.9}\text{H}_{4.2}\text{Cl}_{0.1}$ , el cual es el precipitado naranja. En la figura 46 se muestra la tendencia del pH de la mezcla de reacción con respecto al tiempo según los autores [58], de donde se observa que cuando se lleva una hora del proceso el pH de la mezcla de reacción es de alrededor de 3.

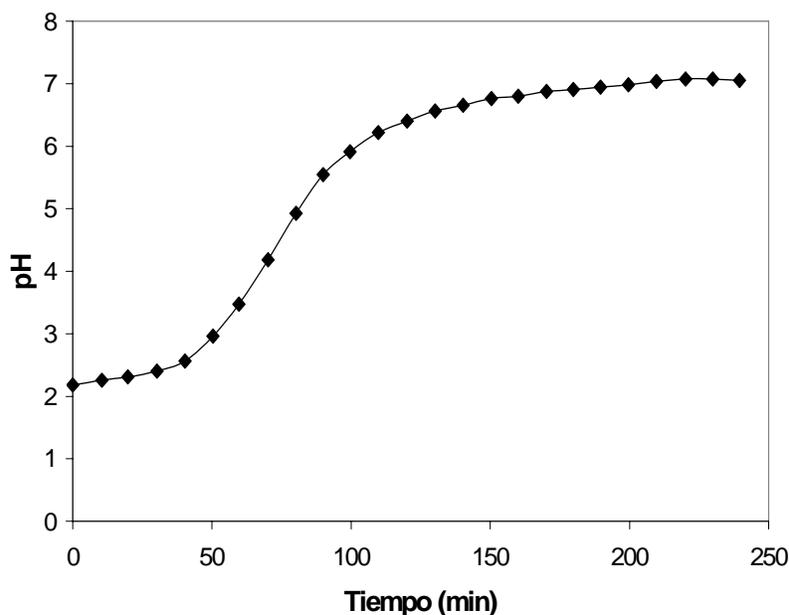


Figura 46. Gráfica de pH contra tiempo de depósito-precipitación con urea a  $80^\circ\text{C}$ , tomado de la referencia [58]

Zanella y colaboradores establecieron que el tamaño de nanopartícula de oro resultante del método de depósito-precipitación depende del tiempo en que se lleve a cabo la reacción, lo cual está relacionado con el pH de la mezcla reaccionante [61] tal y como se muestra en la figura 47. A mayor tiempo de reacción, menor tamaño de partícula de oro.

Zanella y colaboradores encontraron que la formación del precipitado naranja ( $\text{AuN}_{2.2}\text{O}_{1.2}\text{C}_{0.9}\text{H}_{4.2}\text{Cl}_{0.1}$ ) es independiente del soporte sobre el cual se va a depositar el oro [61], pero en lo que sí influye es en el tamaño final de la nanopartícula de oro. Según estos autores, para poder obtener partículas oro lo suficientemente pequeñas es necesario que el soporte tenga un punto isoeléctrico mayor o igual a 4. Para el caso de la titania, cuyo punto isoeléctrico es de 6, va disminuyendo la densidad de cargas positivas superficiales conforme se incrementa el pH de la solución, lo que propicia un fenómeno de segregación y fragmentación de las partículas de precipitado, que se traduce en una disminución del tamaño de partícula de oro [61].

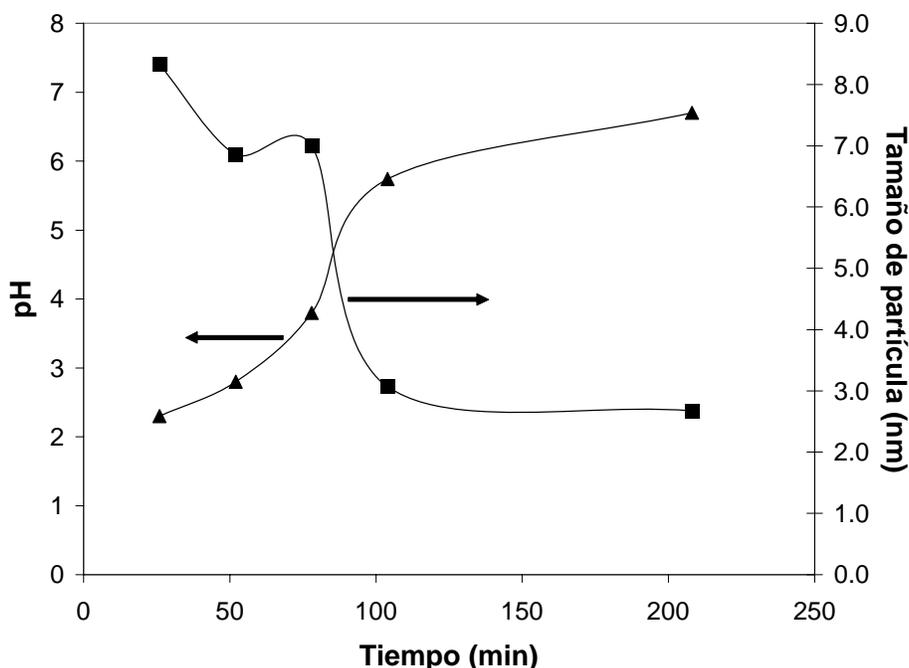


Figura 47. Gráfica de pH y tamaño de nanopartícula de oro estimado por TEM contra tiempo de reacción por depósito-precipitación con urea a 80°C sobre  $\text{TiO}_2$ , reportado por Zanella y colaboradores (ref. [61]).

Para efectuar la preparación del catalizador primeramente se midió el potencial Z de los nanotubos sin calcinar y calcinados, para verificar si cumplen con el requisito de tener un punto isoeléctrico de al menos 4 para poder aplicar el método. En la figura 48 se observan los resultados de esta evaluación. Se obtuvo un valor de punto isoeléctrico (IEP) de los nanotubos sin calcinar de 3.7, mientras que ya calcinados su IEP es de 4.0; El de la titania de Degussa P-25 es de 6.7 (Tabla 9). Así que los nanotubos ya calcinados cumplen con el requisito para obtener nanopartículas de oro por depósito-precipitación, que es el de tener un IEP de mínimo 4.

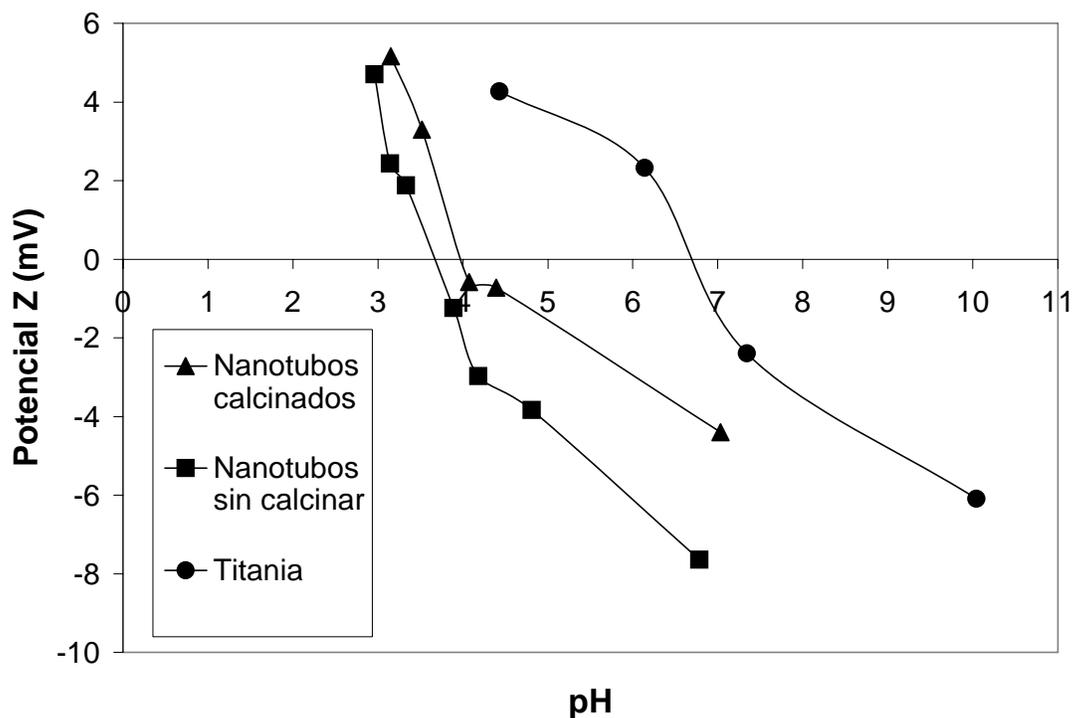


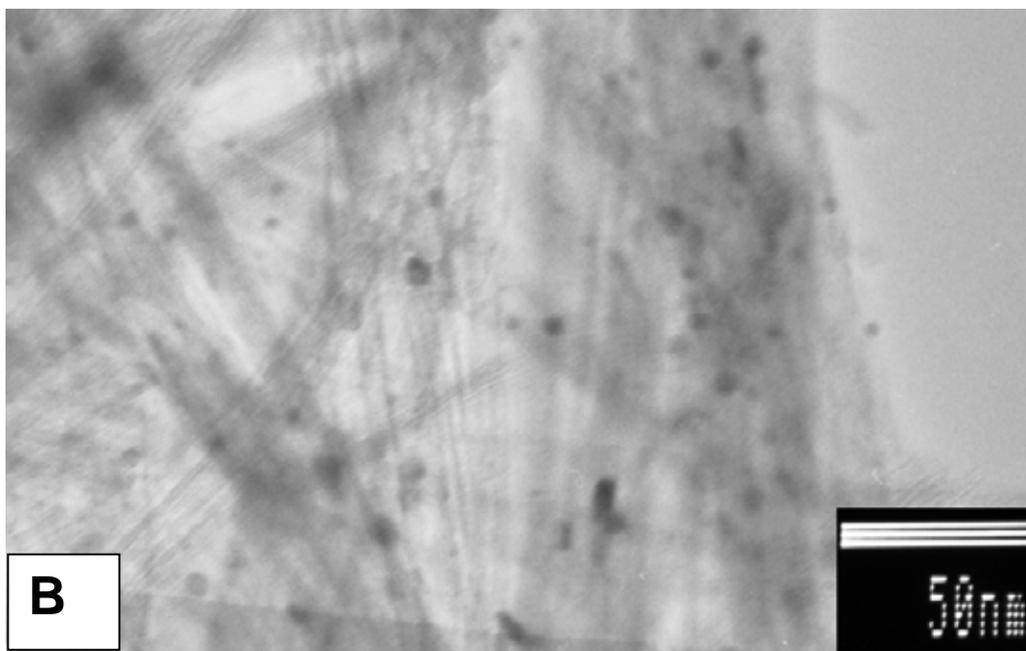
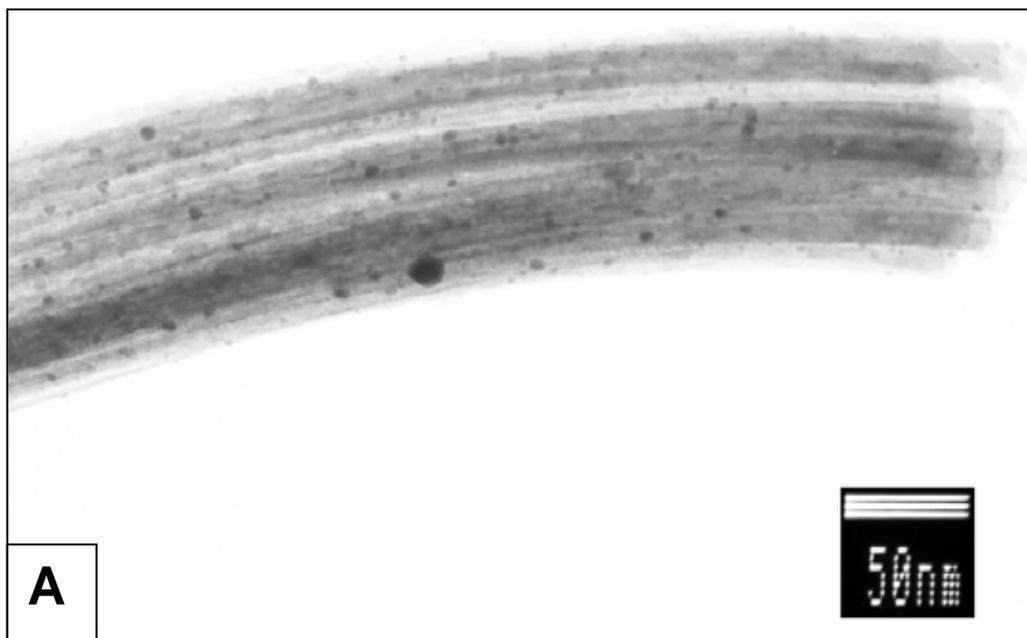
Figura 48. Gráfica de potencial z de los nanotubos sin calcinar y calcinados, junto con el de la titania como comparación.

Material	Punto isoelectrico determinado experimentalmente
Titania	6.7
Nanotubos sin calcinar	3.7
Nanotubos calcinados a 300°C	4.0

*Tabla 9. Resumen de los puntos isoelectricos obtenidos para la titania y para los nanotubos obtenidos en este trabajo, sin calcinar y calcinados a 300°C.*

Una vez verificado lo anterior, se procedió a llevar a cabo el método el cual se aplicó a 4 gramos de nanotubos previamente calcinados en aire a 300°C durante cuatro horas, para depositar 3% en peso de oro. Se siguió el método descrito por Zanella et al [58-62], tal como se menciona en la parte experimental; posteriormente la muestra fue reducida en hidrógeno. Para evaluar el efecto de la agitación durante el método de depósito-precipitación en el tamaño de partícula, se hicieron dos pruebas, bajo las mismas condiciones de síntesis. Es decir, una temperatura de reacción de 85°C y un tiempo de reacción de 16 horas, sólo se varió la intensidad de la agitación: una prueba se llevó a cabo con agitación pobre, y la otra con agitación intensa.

En la figura 47 se observan las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los nanotubos de óxido de titanio después de la aplicación de esta técnica, bajo dos condiciones de agitación diferentes en la síntesis, una con agitación intensa y otra con agitación pobre. En ambos casos se observa una serie de partículas oscuras, en las que asumimos que son de oro por su parecido a las obtenidas en el trabajo de Zanella y colegas [62]. En esta referencia se llevó a cabo el depósito-precipitación de oro en titania, y las condiciones experimentales son las mismas, salvo en la cantidad de oro depositada (en el trabajo de Zanella fue un 8%, mientras que en éste fue un 3%). Se nota que se lograron formar nanopartículas de oro en ambos casos, pero parecen ser más pequeñas en el caso de los nanotubos cuya síntesis fue con agitación intensa (figura 49 A) que en el caso de la agitación pobre (figura 49 B).



*Figura 49. Micrografías TEM de haces de nanotubos de óxido de titanio sintetizados en este trabajo a los cuales se les depositó nanopartículas de oro mediante la técnica de depósito-precipitación en urea, cuya síntesis fue con A) agitación intensa y B) con agitación pobre.*

Siguiendo el proceso de análisis del trabajo de Zanella y Louis, se procedió a medir el tamaño de las partículas obtenidas. En la figura 50 se observan las gráficas de los tamaños de partícula medidos. Se observa que cuando la síntesis se lleva a cabo con agitación intensa la distribución de tamaños de partículas está agrupada más hacia los tamaños más pequeños, teniéndose el tamaño con mayor frecuencia en 2.5 nm (figura 50 A). Cuando se tiene una agitación pobre (figura 50 B) la distribución se aleja de los valores más pequeños, centrándose en el tamaño de mayor frecuencia, que es en este caso 3.5 nm.

El diámetro promedio ( $d_{av}$ ) y la desviación estándar ( $\sigma$ ) se obtuvieron de acuerdo al trabajo de Zanella y colegas [62]; la fórmula del diámetro promedio es:

$$d_{av} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

donde  $n_i$  es el número de partículas de tamaño  $d_i$ .

La desviación estándar se calcula con la siguiente fórmula:

$$\sigma = \left[ \frac{\sum (d_i - d_{av})^2}{\sum n_i} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Aplicando estas fórmulas se obtuvo un tamaño de partícula promedio de 3.2 nm para el caso de la depositación-precipitación realizada con agitación intensa, mientras que la que se hizo con agitación pobre se obtuvo un tamaño promedio de partícula de 4.6 nm, ligeramente superior al obtenido por Zanella [62] de 2.7 nm.

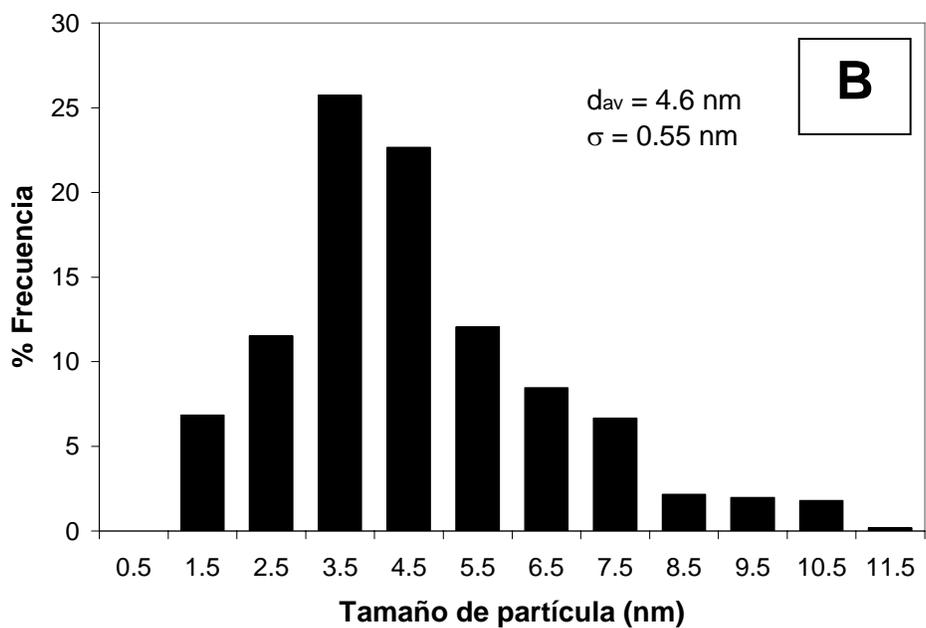
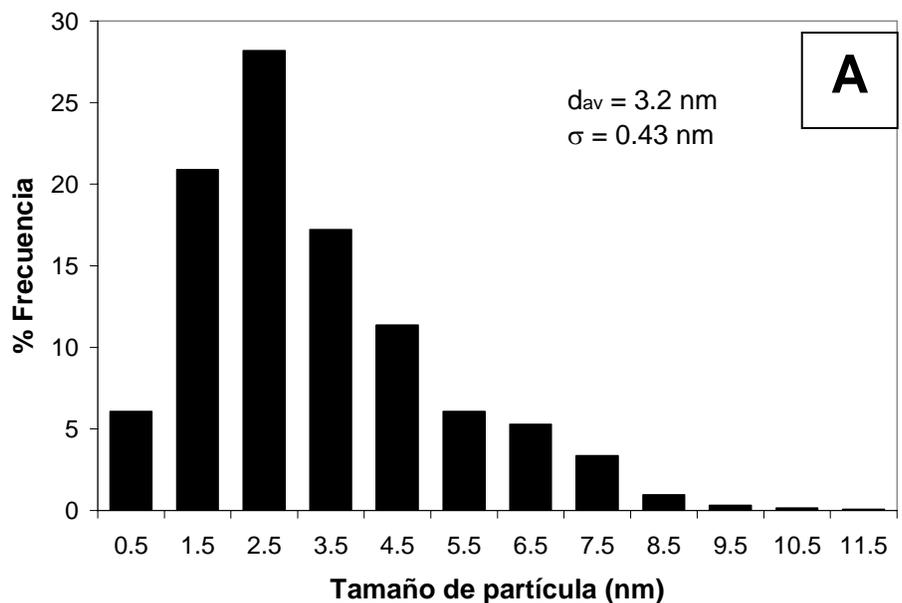


Figura 50. Distribución de los tamaños de nanopartículas de oro depositadas en los nanotubos de óxido de titanio para el caso de: A) agitación intensa; los resultados obtenidos son en base a 1249 partículas medidas, y B) agitación pobre, en la que se midieron 556 partículas:  $d_{av}$  es el diámetro promedio de las partículas, y  $\sigma$  es la desviación estándar.

La desviación estándar en este trabajo fue de 0.43 nm (agitación intensa) y 0.55 nm (agitación pobre) contra 0.75 nm de la referencia. Esto nos indica que los nanotubos de óxido de titanio pueden servir como soporte de partículas metálicas. Además, para lograr un menor tamaño de partícula de oro es necesario tener una agitación intensa, aunque el efecto no es tan dramático como se esperaba para cuando se tiene una agitación pobre, ya que los tamaños de partícula no son tan grandes en comparación con el caso de las partículas obtenidas con agitación intensa.

La evaluación catalítica y las caracterizaciones de este material serán objeto de un trabajo posterior.

# Conclusiones

El método de síntesis hidrotermal propuesto por Kasuga [12], permite la preparación de nanotubos con las siguientes características:

- Diámetro externo de 17 a 26 nm, un diámetro interno de 13 a 16 nm, y una longitud de varias decenas de micras.
- Sección transversal en forma espiral, lo que indica que su origen es por enrollamiento de una lámina.
- Tubos abiertos en sus dos extremos.
- Agrupaciones de haces de dos o más nanotubos.
- Área específica de nanotubos por arriba de 300 m<sup>2</sup>/g (hasta 346 m<sup>2</sup>/g).

La composición de los nanotubos es de trititanato (H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) cuando no son calcinados, pero al calcinar a 300°C en aire, el material que se obtiene es una mezcla de titania (anatasa) con trititanato; por esta razón se le denomina al material nanotubos de óxido de titanio, indicando con esto que no tenemos un compuesto único, sino más bien una mezcla. Esta conclusión es apoyada por evidencias obtenidas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX) y análisis termogravimétrico-térmico diferencial (TGA-DTA).

Los nanotubos no presentan cambios morfológicos cuando se calcinan en aire a 300°C, pero su estabilidad térmica es limitada, ya que el material sufre una disminución de área superficial de hasta el 20% por la calcinación.

El área específica de los nanotubos de óxido de titanio depende de varias condiciones de operación: la concentración de la solución de hidróxido de sodio empleada para su síntesis, la temperatura de síntesis, el tiempo de reacción, el lavado con ácido clorhídrico, la calcinación y el tiempo de contacto con la solución de ácido para sus lavados. Es posible obtener áreas superficiales de más de 300 m<sup>2</sup>/g teniendo una alta concentración de hidróxido de sodio (10 M), un tiempo de reacción de 32 horas, lavando el material con agua desionizada y con una solución de ácido clorhídrico 0.1 M, y un tiempo máximo de contacto con el ácido de 25 minutos.

Disminuyendo la concentración de la solución de hidróxido de sodio empleada en la síntesis de los nanotubos y cambiando la forma de hacer los lavados, se obtiene un material con menor área superficial que está formado por una mezcla de nanotubos de trititanato con anatasa sin reaccionar. Una mayor cantidad de anatasa presente en el material dará un área superficial menor, y conforme disminuye la cantidad de anatasa y aumenta la de trititanato aumenta el área superficial del material.

El mecanismo de formación de los nanotubos se puede establecer de la siguiente manera: en la etapa de reacción la titania y el hidróxido de sodio reaccionan para producir trititanato de sodio, el cual es el material que se obtiene al finalizar la reacción. Este material tiene una estructura cristalina en capas, y en los espacios entre las capas se encuentran los iones sodio. Posteriormente, cuando se hacen los lavados con agua y con la solución de ácido clorhídrico, el trititanato de sodio reacciona con éste para llevar a cabo un intercambio iónico, en donde los iones sodio son sustituidos por protones, los cuales quedan unidos a la estructura cristalina y no quedan entre las capas cristalinas, formando el trititanato. Pero este proceso crea tensión en las capas o láminas del cristal, ya que mientras la cara que está expuesta al medio es de trititanato, la cara que está del lado del

bulto tiene todavía iones sodio; al llegar a un punto crítico, esta tensión expulsa a la lámina, y al mismo tiempo propicia su enrollamiento, formando los nanotubos.

Se presentó en este trabajo evidencia de la secuencia de formación de los nanotubos por microscopía electrónica de barrido (SEM), que comienza con la formación de láminas apiladas de 220 nm de ancho por varias decenas de micras de largo. Las láminas se desprenden y en este proceso se da el curvamiento de los bordes de la lámina por su lado más angosto y en forma simultánea de los dos bordes, que concluye con la formación de un haz de dos nanotubos.

En un primer acercamiento a su posible uso como catalizador, los nanotubos demostraron ser un material apto para soportar oro depositado por el método de depósito – precipitación, obteniéndose nanopartículas de 3.2 nm de diámetro promedio dispersas en el material. Si durante su preparación las condiciones de agitación son pobres se obtienen nanopartículas de 4.6 nm de diámetro promedio.

# Apéndices

## Apéndice I

### Cálculos de propiedades texturales

#### Cálculo del área superficial por el método de BET [72]

El método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller es una ampliación del modelo de Langmuir, en la que se aplica el concepto de adsorción multicapas [72]. La adsorción en la primera capa se asume que va a tener lugar un arreglo de sitios superficiales de energía uniforme. Las moléculas de la primera capa actúan como sitios para la adsorción multicapas, la cual en el caso más simple se aproxima a un espesor infinito cuando  $p \rightarrow p_0$ . Además se supone que las características de evaporación-condensación son idénticas para todas las capas excepto para la primera, y los calores de adsorción de la segunda y las superiores capas son iguales al calor de condensación del adsorbato. La suma de la cantidad adsorbida en todas las capas da la ecuación de la isoterma

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C \left( \frac{p}{p_0} \right)}{\left( 1 - \frac{p}{p_0} \right) \left[ 1 + (C - 1) \frac{p}{p_0} \right]} \quad (1)$$

donde  $n$  es la cantidad adsorbida a la presión relativa de equilibrio ( $p/p_0$ ),  $n_m$  es la capacidad de la monocapa y  $C$  es una constante, que de acuerdo con la teoría original, está relacionada exponencialmente al calor de adsorción de la primera capa. Más estrictamente,  $C$  puede ser considerado como un término de energía libre.

Por conveniencia la ecuación de BET (1) se expresa usualmente en la forma

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C - 1)}{n_m C} \frac{p}{p_0} \quad (2)$$

para tener una relación lineal entre el término  $p/(n(p_0-p))$  y  $p/p_0$ , que viene a ser la gráfica BET en donde se obtienen las isotermas. Con los trabajos que se han hecho experimentalmente se sabe que el rango de linealidad de la gráfica está restringido al rango de  $p/p_0$  de 0.05 a 0.30.

Ha sido notado por Brunauer y colegas que de esta gráfica de BET se puede conocer la capacidad de la monocapa ( $n_m$ ) por la ordenada al origen de la recta, por lo que este cálculo se puede hacer en base a un método gráfico; del inicio de la gráfica, se hace continuar la recta que se forma hasta la ordenada al origen para darnos el término  $1/n_m C$ , del cual calculamos  $n_m$ .

Por último, se calcula el área superficial con la siguiente fórmula:

$$A_{BET} = n_m N_A a_m \quad (3)$$

donde  $A_{BET}$  es el área superficial BET,  $N_A$  es el número de Avogadro y  $a_m$  es el área promedio que ocupa una molécula de adsorbato, que para el caso del nitrógeno es  $0.162 \text{ nm}^2$ . A continuación se presentará un ejemplo de cálculo:

Supóngase que se tiene una serie de datos experimentales de cantidad adsorbida y presión relativa de una prueba realizada a una muestra de nanotubos. Se sabe que la presión de saturación ( $p_0$ ) es 594 mmHg; en la tabla 10 se presentan los datos obtenidos y el cálculo del término  $p/n(p_0-p)$ . Con estos datos se genera la gráfica de  $p/p_0$  vs  $p/n(p_0-p)$ , la cual se muestra en la figura 51.

$p/p_0$	$n$ (cm <sup>3</sup> /g STP)	$p$ (mmHg)	$p/n(p_0-p)$ (g/cm <sup>3</sup> STP)
0.009745	29.813505	0.913467	0.000330
0.032441	35.951752	3.040866	0.000933
0.064853	41.085042	6.079002	0.001688
0.076567	42.707795	7.177043	0.001941
0.097772	45.561341	9.164653	0.002378
0.117557	48.191537	11.019184	0.002764
0.137016	50.823454	12.843230	0.003124
0.156489	53.517296	14.668514	0.003467
0.175870	56.279577	16.485200	0.003792
0.195272	59.135516	18.303835	0.004103
0.252699	68.161737	23.686800	0.004961
0.309730	77.970897	29.032607	0.005755
0.360142	87.113027	33.757961	0.006461
0.395565	93.735183	37.078338	0.006982
0.442825	103.008131	41.508292	0.007716
0.491714	113.379832	46.090945	0.008532
0.543885	124.216477	50.981131	0.009600

Tabla 10. Resumen de datos y resultados obtenidos para el ejemplo de cálculo de área específica por el método de BET.

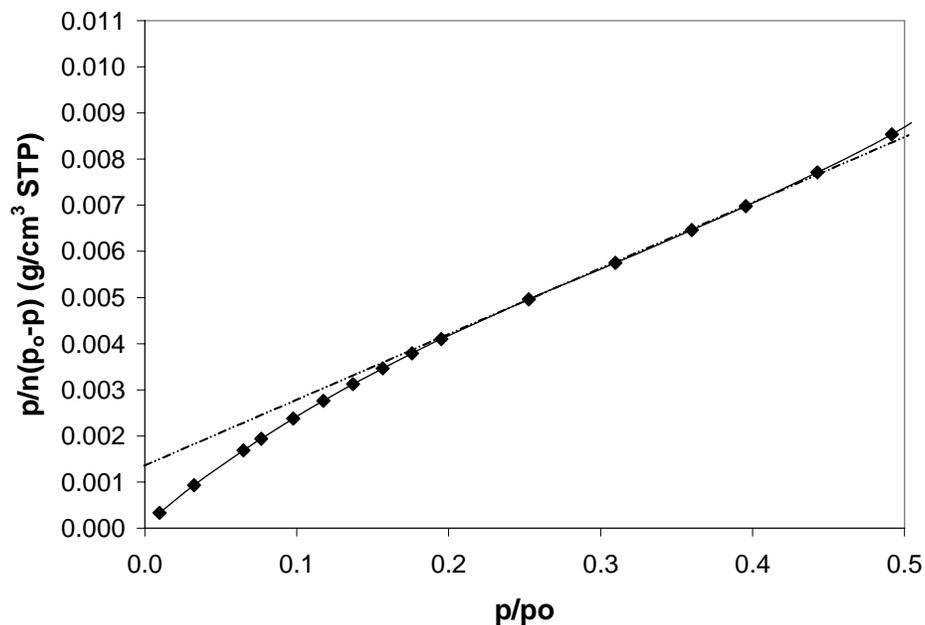


Figura 51. Gráfica obtenida de los datos de la tabla 10 para el cálculo del área específica por el método de BET.

Se observa que en el rango de  $p/p_0$  comprendido entre 0.2 y 0.45 la tendencia es de una línea recta, la cual si prolongamos hasta la ordenada al origen obtendremos el término  $1/n_m C$  (ver ecuación 2). El valor obtenido es

$$1/n_m C = 0.001267$$

también de la ecuación 2, se tiene el término de la pendiente  $(C-1)/n_m C$ , el cual vale en este caso:

$$(C-1)/n_m C = 0.0140$$

Con ambos términos se puede despejar  $C$ , que es:

$$C = 12.0497$$

y con ello, se puede despejar  $n_m$ :

$$n_m = 65.5009 \text{ cm}^3/\text{g STP} = 0.00292 \text{ mol/g}$$

Sabemos que

$$a_m = 0.162 \text{ nm}^2 = 1.62 \times 10^{-19} \text{ m}^2.$$

Sustituyendo valores en la ecuación 3

$$A_{\text{BET}} = (0.00292 \text{ mol/g}) (6.023 \times 10^{23} / \text{mol}) (1.62 \times 10^{-19} \text{ m}^2)$$

$$A_{\text{BET}} = 285.14 \text{ m}^2/\text{g}$$

Que es el valor del área específica por el método de BET.

### **Cálculo de la distribución de tamaño de poro por el método de BJH [73]**

El método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) es un procedimiento para calcular distribuciones de tamaño de poro de isothermas experimentales usando el modelo de Kelvin de llenado de poro [73]. Aplica solamente a tamaños de mesoporos y un pequeño rango de tamaño macroporo.

Estos autores parten de del hecho de que cuando se tiene completamente saturado el material, es decir, la presión es igual a la presión de saturación ( $p_0$ ), los poros están completamente llenos de nitrógeno, y al comenzar el proceso de desorción mediante la disminución sucesiva de la presión, los poros se van vaciando del centro del poro hacia las paredes, pero este proceso no se da de igual manera para todos los tamaños de poro: comienza con los poros más grandes, y conforme va disminuyendo la presión los poros más pequeños van

comenzando el proceso. El radio de Kelvin comienza a incrementarse conforme disminuye la presión (el radio de Kelvin es aquel que resulta del espacio dentro del poro que no ha sido ocupado por el adsorbato. Ver figura 52).

El modelo de BJH dice que es posible saber la distribución de tamaño de poro por la manera diferente en que se va desorbiendo el nitrógeno de los poros del material, partiendo de la rama de desorción de la isoterma del material.

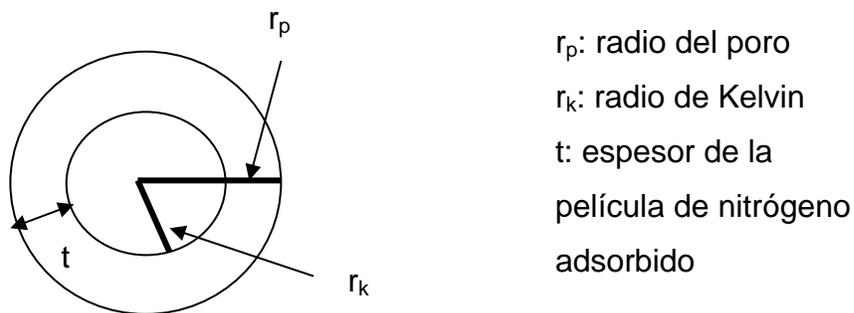


Figura 52. Esquema de un poro en donde se observa el concepto del radio de Kelvin, empleado para el cálculo de distribución de tamaño de poro por el método de BJH.

El método requiere inicialmente de los datos de presión relativa ( $p/p_0$ ) y cantidad adsorbida ( $V$ ), del cual parte el algoritmo, y los resultados se colocan en columnas: en la columna 1 va la presión relativa ( $p/p_0$ ) y la columna 2 va la cantidad adsorbida ( $\text{cm}^3/\text{g STP}$ ). El algoritmo de cálculo es como sigue:

1. Se calcula el radio de Kelvin a partir de la siguiente fórmula:

$$r_k = \frac{9.53}{\ln \frac{p_0}{p}} \quad (4)$$

El resultado queda registrado en la columna 3.

2. Se calcula el espesor de la película de nitrógeno ( $t$ ) mediante la siguiente ecuación 5 (Columna 4):

$$t = 4.3 \left( \frac{5}{\ln \frac{p_0}{p}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

3. El decremento  $\Delta V$  en el volumen adsorbido es calculado por la diferencia entre valores sucesivos de  $V$  (columna 2), el cual se coloca en la columna 5.

4. Se calcula el radio del poro mediante la ecuación 6:

$$r_p = r_k + t \quad (6)$$

y el resultado se registra en la columna 6.

5. La cantidad  $\Delta t$  por la cual la capa adsorbida va adelgazando después de un decremento en la cantidad adsorbida se obtiene por sustracción de los valores sucesivos de  $t$  (columna 4) para conformar la columna 7.

6. Se calcula el decremento de volumen de gas ( $\Delta V_f$ ) por el cual la película ha disminuido durante cada paso de desorción, mediante la ecuación 7 (columna 8):

$$\Delta V_f = 0.064 \Delta t S_T \quad (7)$$

El cálculo se hace mediante los resultados de las columnas 7 y 12, pero aún no se obtiene este último dato ( $S_T$ ), por lo que se debe proponer, haciéndose iterativo hasta que el valor propuesto sea igual al valor de la columna 12.

7. El volumen  $\Delta V_k$  atribuido a la desorción de los poros conteniendo líquido condensado más que una película de gas adsorbida se calcula con la ecuación 8 y cuyos resultados corresponden a la columna 9:

$$\Delta V_k = \Delta V - \Delta V_f \quad (8)$$

8. Se calcula el decremento de volumen correspondiente al radio de poro completo con la ecuación 9:

$$\Delta V_p = \Delta V_k \left( \frac{r_p}{r_k} \right)^2 \quad (9)$$

y se registra el resultado en la columna 10.

9. El área superficial específica correspondiente al volumen  $\Delta V_p$  contenido en capilares cilíndricos se obtiene por la ecuación 10:

$$\Delta S = 31.16 \frac{\Delta V_p}{r_p} \quad (10)$$

cuyo resultados se enlistan en la columna 11.

10. El área superficial acumulada total  $S_T$  que corresponde a la columna 12 se obtiene sumando los valores sucesivos de la columna 11, y es empleado para calcular la columna 8 (ver el paso 6).

11. Se calcula la corrección de  $\Delta V_p$  a STP mediante la ecuación 11 (el resultado está en la columna 13):

$$\Delta V_{pl} = 1.558 \times 10^{-3} \Delta V_p \quad (11)$$

Con estos datos se puede graficar  $\Delta V_{pl}/\Delta r_p$  contra  $\Delta r_p$ , donde  $\Delta V_{pl}$  son los valores de la columna 13 y  $\Delta r_p$  corresponde a decrementos de  $r_p$  en la columna 6. El equipo de medición de área superficial presenta la gráfica de  $dV/d\log D$  vs  $D$  donde  $dV$  es  $\Delta V_{pl}$  y  $d\log D$  es  $\Delta \log 2r_p$ .

En la tabla 11 se presenta un ejemplo numérico de este método (página siguiente) y en la figura 53 se muestra la gráfica obtenida.

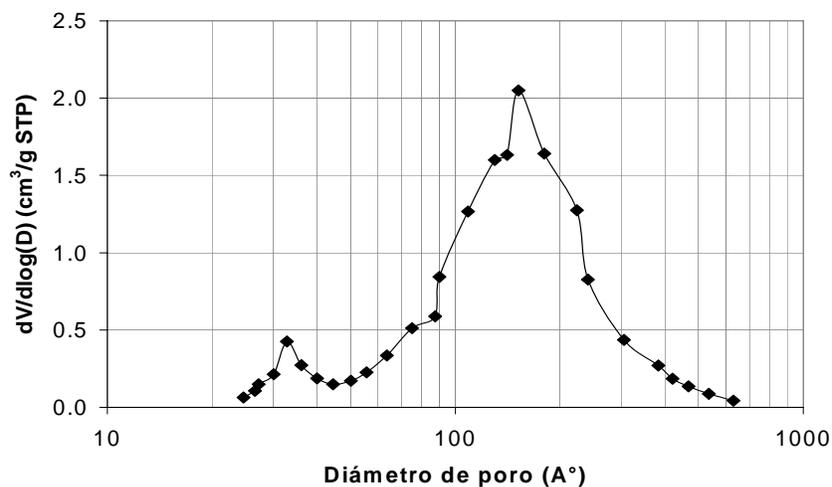


Figura 53. Gráfica de distribución de poros por el método de BJH del ejemplo propuesto.

Tabla 11

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
p/po	V (cm <sup>3</sup> g)	r <sub>k</sub> (Å)	t (Å)	ΔV (cm <sup>3</sup> g)	f <sub>p</sub> (Å)	Δt (Å)	S <sub>T(grosso)</sub> m <sup>2</sup> g	ΔV <sub>k</sub> (cm <sup>3</sup> g)	ΔV <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g)	ΔS m <sup>2</sup> g	S <sub>T</sub> m <sup>2</sup> g	ΔV <sub>pl</sub> (cm <sup>3</sup> g STP)	D (Å)	log D (Å)	Δlog D	dV/dlogD (cm <sup>3</sup> g STP)
0.9894	598.5	892.6	33.4	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
0.9755	596.6	383.5	25.2	1.9	408.7	*	*	*	*	*	*	*	817.5	2.91	*	*
0.9679	593.8	292.2	23.0	2.8	315.2	2.2	0.31	0.04	2.7	0.31	0.31	0.0049	630.4	2.80	0.113	0.044
0.9620	590.4	246.0	21.7	3.4	267.7	1.3	0.78	0.06	3.4	0.47	0.78	0.0062	535.4	2.73	0.071	0.088
0.9563	586.1	213.2	20.7	4.3	234.0	1.0	1.45	0.09	4.2	0.67	1.45	0.0079	467.9	2.67	0.059	0.135
0.9513	581.5	190.7	20.0	4.5	210.7	0.8	2.25	0.11	4.4	0.80	2.25	0.0084	421.4	2.62	0.045	0.186
0.9462	575.7	172.5	19.3	5.9	191.8	0.7	3.40	0.14	5.7	1.15	3.40	0.0110	383.5	2.58	0.041	0.270
0.9318	553.1	134.9	17.8	22.5	152.7	1.5	9.06	0.88	21.6	5.65	9.06	0.0432	305.4	2.48	0.099	0.437
0.9124	509.7	103.9	16.3	43.4	120.2	1.5	23.36	2.22	41.2	14.30	23.36	0.0859	240.4	2.38	0.104	0.827
0.9055	490.1	96.0	15.9	19.7	111.9	0.4	30.48	0.83	18.8	7.13	30.48	0.0398	223.7	2.35	0.031	1.274
0.8812	415.3	75.4	14.7	74.7	90.0	1.2	64.85	5.10	69.6	34.37	64.85	0.1547	180.1	2.26	0.094	1.641
0.8579	343.9	62.2	13.7	71.4	75.9	0.9	104.81	6.11	65.3	39.96	104.81	0.1517	151.9	2.18	0.074	2.050
0.8463	318.6	57.1	13.4	25.3	70.5	0.4	119.87	2.96	22.4	15.06	119.87	0.0530	140.9	2.15	0.033	1.632
0.8326	291.9	52.0	12.9	26.7	65.0	0.4	137.18	3.58	23.1	17.31	137.18	0.0562	129.9	2.11	0.035	1.800
0.7985	244.5	42.3	12.1	47.3	54.4	0.9	172.96	9.51	37.8	35.78	172.96	0.0974	108.9	2.04	0.077	1.266
0.7543	208.0	33.8	11.2	36.6	45.0	0.9	203.86	11.41	25.2	30.90	203.86	0.0695	90.0	1.95	0.082	0.843
0.7468	203.6	32.6	11.1	4.4	43.7	0.1	207.24	1.71	2.6	3.38	207.24	0.0074	87.5	1.94	0.013	0.589
0.7038	182.7	27.1	10.4	20.9	37.6	0.7	225.26	9.57	11.3	18.02	225.26	0.0338	75.1	1.88	0.066	0.511
0.6493	164.5	22.1	9.7	18.2	31.8	0.7	240.52	10.66	7.5	15.27	240.52	0.0243	63.6	1.80	0.072	0.336
0.5990	152.1	18.6	9.2	12.5	27.8	0.5	250.08	8.65	3.8	9.55	250.08	0.0133	55.6	1.74	0.059	0.226
0.5570	143.5	16.3	8.8	8.6	25.1	0.4	256.17	6.52	2.1	6.09	256.17	0.0076	50.1	1.70	0.045	0.172
0.5040	134.0	13.9	8.3	9.5	22.3	0.4	263.08	7.57	1.9	6.91	263.08	0.0077	44.5	1.65	0.052	0.148
0.4538	125.3	12.1	8.0	8.7	20.0	0.4	271.65	6.73	2.0	8.57	271.65	0.0086	40.0	1.60	0.046	0.187
0.4028	116.0	10.5	7.6	9.3	18.1	0.4	285.04	6.64	2.6	13.39	285.04	0.0121	36.1	1.56	0.044	0.272
0.3529	105.8	9.1	7.3	10.2	16.4	0.3	306.84	6.60	3.6	21.80	306.84	0.0179	32.8	1.52	0.042	0.425
0.3077	98.4	8.1	7.0	7.4	15.0	0.3	317.47	5.95	1.5	10.82	317.47	0.0080	30.1	1.48	0.037	0.213
0.2553	90.3	7.0	6.6	8.1	13.6	0.3	327.03	6.97	1.1	9.56	327.03	0.0065	27.2	1.43	0.044	0.149
0.2429	88.5	6.7	6.5	1.8	13.3	0.1	328.69	1.65	0.2	1.66	328.69	0.0011	26.6	1.42	0.010	0.106
0.2053	83.1	6.0	6.3	5.4	12.3	0.2	331.99	5.12	0.3	3.30	331.99	0.0020	24.7	1.39	0.032	0.063

# Apéndice II

## Cálculos de la geometría de los nanotubos

### Cálculo de la longitud de una espiral [74]

Primeramente, para obtener la longitud de una espiral de Arquímedes, se tiene la siguiente fórmula:

$$l = \frac{(R_f - R_i)^2}{2k} \quad (12)$$

en donde:

l : longitud de la espiral

R<sub>f</sub>: Radio externo de la espiral

R<sub>i</sub>: Radio interno de la espiral

k : constante de la espiral, la cual se calcula con la siguiente fórmula:

$$k = \frac{e}{2\pi} \quad (13)$$

en donde :

e: espesor de la línea de la espiral

π=3.1416

el espesor de la línea de la espiral se calcula con la siguiente fórmula:

$$e = \frac{R_f - R_i}{2\pi n} \quad (14)$$

en donde:

n: es el número de vueltas.

si sustituimos (14) en (13), y (13) en (12), tendremos la ecuación para calcular la longitud de una espiral:

$$l = 2\pi^2 n(R_f - R_i) \quad (15)$$

Para el caso que estamos estudiando, tenemos los siguientes datos:

Diámetro interno ( $D_i$ ) = 13 nm

Diámetro externo ( $D_e$ ) = 20.4 nm

Espesor de la película = 0.4 nm

Espacio entre las películas ( $s$ ) = 0.7 nm

Número de vueltas ( $n$ ) = 4

Los datos para la fórmula son:

$R_f$  = 10.2 nm

$R_i$  = 6.5 nm

$n$  = 4

Sustituyendo valores obtenemos:

Longitud de la espiral = 292.1 nm

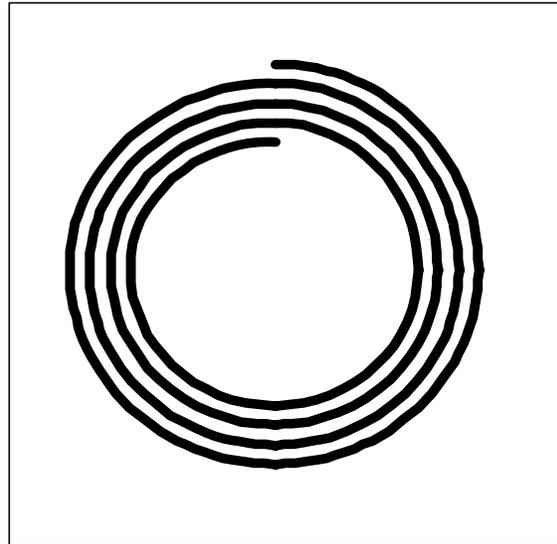


Figura 54. Esquema de una espiral.

### Cálculo del diámetro aparente del nanotubo

Para calcular el diámetro aparente del nanotubo debemos obtener el área total de la sección transversal, que se calcula así:

$$A_t = A_i + A_e \quad (16)$$

donde  $A_t$  es el área total de la sección transversal del nanotubo,  $A_i$  es el área correspondiente al diámetro interno y  $A_e$  es el área de la sección espiral. El cálculo del área correspondiente al diámetro interno se hace con la fórmula del área del círculo:

$$A_i = \frac{\pi D_i^2}{4} \quad (17)$$

mientras que para el área de la sección espiral tenemos:

$$A_e = \int l dr \quad (18)$$

resolviendo la integral para el intervalo de 0 a s, nos queda

$$A_e = ls \quad (19)$$

donde s es la separación de las capas de la pared del nanotubo. Los datos son:

$$l = 292.1 \text{ nm}$$

$$s = 0.7 \text{ nm}$$

$$D_i = 13 \text{ nm}$$

sustituyendo valores tenemos

$$A_t = 337.2 \text{ nm}^2$$

el diámetro aparente se obtendrá de despejar de la fórmula de círculo el diámetro, y utilizando como dato el área total que se acaba de calcular. La fórmula es:

$$D_a = \sqrt{\frac{4 A_t}{\pi}} \quad (20)$$

y el valor de diámetro aparente del nanotubo es:

$$D_a = 20.7 \text{ nm}$$

# Referencias

- [1] K. I. Hadjiivanov, D. G. Klissurski, *Chemical Society Reviews*, (1996) 61-69.
- [2] M. Bowker, *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*, Oxford Chemistry Primers, 1a. edición (1998) 32-34.
- [3] J. Zhao, X. Wang, R. Chen, L. Li, *Materials Letters*, 59 (2005) 2329-2332.
- [4] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, C. A. Grimes, *Journal of Materials Research*, 18 (2003) 2588-2593.
- [5] P. Hoyer, *Langmuir*, 12 (1996) 1411-1413.
- [6] M. Adachi, Y. Murata, M. Harada, S. Yoshikawa, *Chemistry Letters*, (2000) 942-943.
- [7] T. Peng, A. Hasegawa, J. Qiu, K. Hirao, *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 2011-2016.
- [8] J. H. Jung, H. Kobayashi, K.J. C. van Bommel, Seiji Shinkai, T. Shimizu, *Chemistry of Materials*, 14 (2022) 1445-1447.
- [9] M. Zhang, Y. Bando, K. Wada, *Journal of Materials Science Letters*, 20 (2001) 167-170.
- [10] M. Sander, M. Coté, W. Gu, B. Kile, C. Tripp, *Advance Materials*, 16 (2004) 2052–2057.
- [11] S. M. Liu, L. M. Gan, L. H. Liu, W. D. Zhang, H. C. Zeng, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 1391-1397.
- [12] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. *Langmuir*, 14 (1998) 3160-3163.

- [13] M. Lazzeri, A. Vittadini, A. Selloni, *Physical Review B*, 63 (2001) 155409 1-9.
- [14] J. I. Kroschwitz (Editor), *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 24, John Wiley & Sons, 4a. ed. (1997) pp. 235-238.
- [15] Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *Colloids and Surfaces A*, 241 (2004) 173-183.
- [16] T. Sasaki, Y. Ebina, Y. Kitami, M. Watanabe, *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 6116-6121.
- [17] Z.-Y. Yuan, J.-F. Colomer, B.-L. Su, *Chemical Physics Letters*, 363 (2002) 362-366.
- [18] E. J. Kim, S.-H. Hahn, *Materials Letters*, 49 (2001) 244-249.
- [19] Y. C. Zhu, C. X. Ding, *Nanostructured Materials*, 11 (1999) 427-431.
- [20] Y. Zhu, H. Li, Y. Koltypin, Y. Hacoheh, A. Gedanken, *Chemical Communications*, (2001) 2616-2617.
- [21] N. Perkas, Y. Wang, Y. Koltypin, A. Gedanken, S. Chandrasekaran, *Chemical Communications*, (2001) 988-989.
- [22] Y. Wang, X. Tang, L. Yin, W. Huang, Y. Hacoheh, A. Gedanken, *Advanced Materials*, 12 (2000) 1183-1186.
- [23] S. Iijima, *Nature*, 354 (1991) 56-58.
- [24] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, *Nature*, 360 (1992) 444-446.
- [25] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Science*, 269 (1995) 966-967.
- [26] Z. Weng-Sieh, K. Cherrey, N. G. Chopra, X. Blasé, Y. Miyamoto, A. Rubio, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, R. Gronsky, *Physical Review B*, 51 (1995) 11229-11232.
- [27] Y. Feldman, R. Tenne, *Science*, 267 (1995) 222-225.
- [28] L. Pu, X. Bao, J. Zou, D. Feng, *Angewante CEIME International Edition*, 40 (2001) 1490-1493.
- [29] J. Zou, L. Pu, X. Bao, D. Feng, *Applied Physics Letters*, 80 (2002) 1079-1081.
- [30] W. K. Hsu, Y. Q. Zhu, C. B. Boothroyd, I. Kinloch, S. Trasobares, H. Terrones, N. Grobert, M. Terrones, R. Escudero, G. Z. Chen, C. Colliex, A.

- H. Windle, D. J. Fray, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 3541-3546.
- [31] M. Niederberger, H.- J. Muhr, F. Krumeich, F. Bieri, D. Günther, R. Nesper, *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 1995-2000.
- [32] C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, *Chemical Communications*, (1997) 1581-1582.
- [33] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Advanced Materials*, 11(1999) 1307-1311.
- [34] G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan, L. -M. Peng, *Applied Physics Letters*, 79 (2001) 3702-3704.
- [35] D.-S. Seo, J.-K- Lee, H. Kim, *Journal of Crystal Growth*, 229 (2001) 428-432.
- [36] Q. Chen, W. Zhou, G. Du, L. -M. Peng, *Advanced Materials*, 14 (2002) 1208-1211.
- [37] Q. Chen, G.H. Du, S. Zhang, L.-M. Peng, *Acta Crystallographica Section B*, 58 (2002) 587-593.
- [38] Y. Wang, G. Hu, X. Duan, H. Sun, Q. Xue. *Chemical Physics Letters*, 365 (2002) 427-431.
- [39] Q. Zhang, L. Gao, J. Sun, S. Zheng, *Chemistry Letters*, (2002) 226-227.
- [40] C.-H. Lin, S.-H. Chien, J.-H. Chao, C.-Y. Sheu, Y.-C. Cheng, Y.-J. Huang, C.-H. Tsai, *Catalysis Letters*, 80 (2002) 153-159.
- [41] Y. Chen, C. Lee, M. Yeng, H. Chiu. *Materials Chemistry and Physics*, 81 (2003) 39-44.
- [42] R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, *Chemical Physics Letters*, 380 (2003) 577-582.
- [43] B.D. Yao, Y. F. Chan, X. Y. Zhang, W. F. Zhang, Z. Y. Yang, N. Wang, *Applied Physics Letters*, 82 (2003) 281-283.
- [44] S. Zhang, L.-M. Peng, Q. Chen, G. H. Du, G. Dawson, W. Z. Zhou, *Physical Review Letters*, 91 (2003) 256103.

- [45] W. Wang, O. Varghese, M. Paulose, C. Grimes, *Journal of Materials Research*, 19 (2004) 417-422.
- [46] Y. Susuki, S. Yoshikawa, *Journal of Materials Research*, 19 (2004) 982-985.
- [47] A. Nakahira, W. Kato, M. Tamai, T. Isshiki, K. Nishio, H. Aritani, *Journal of Materials Science*, 39 (2004) 4239-4245.
- [48] H. Peng, G. Li, Z. Zhang, *Materials Letters*, 59 (2005), 1142-1145.
- [49] L.-Q. Weng, S.-H. Song, S. Hodgson, A. Baker, J. Yu, *Journal of the European Ceramic Society*, artículo en prensa.
- [50] M. Hodos, Z. Kónya, G. Tasi, I. Kiricsi, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 84 (2005) 341-350.
- [51] V. Idakiev, Z.-Y. Yuan, T. Tabakova, B.-L. Su, *Applied Catalysis A*, 281 (2005) 149-155.
- [52] B. Poudel, W. Z. Wang, C. Dames, J. Y. Huang, S. Kunwar, D. Z. Wang, D. Banerjee, G. Chen, Z. F. Ren, *Nanotechnology*, 16 (2005) 1935-1940.
- [53] A. Kukovecz, M. Hodos, E. Horváth, G. Radnóczy, Z. Kenya, I. Kiricsi, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 17781-17783.
- [54] R. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, M. Osada, Y. Bando, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 6210-6214.
- [55] S.-S. Lee & S.-H. Byeon, *Bulletin of Korean Chemical Society*, 25 (2004) 1051-1054.
- [56] H. Izawa, S. Kikkawa, M. Kolzumi, *Journal of Physical Chemistry*, 86 (1982) 5023-5026.
- [57] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of The American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- [58] R. Zanella, S. Giorgio, C. Henry, C. Louis, *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 7634-7642.
- [59] R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, C. Henry, C. Louis, *Journal of Catalysis*, 222 (2004) 357-367.

- [60] R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude, *Journal of Catalysis*, 233 (2004) 328-339.
- [61] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Applied Catalysis A*, 291 (2005) 62-72.
- [62] R. Zanella, C. Louis, *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 768-777.
- [63] M. Davies (editor), *Infra-red Spectroscopy and Molecular Structure*, 1a. edición (1963) 314-316.
- [64] S. Andersson, A. D. Wadsley, *Acta Crystallographica*, 14 (1961) 1245-1249.
- [65] H. Izawa, S. Kikkawa, M. Koizumi, *Journal of Physical Chemistry*, 86 (1982) 5023-5026.
- [66] M. Haruta, H. Kageyama, N. Kamijo, T. Kobayashi, F. Delannay, *Studies of Surface Science and Catalysis*, 44 (1988) 33.
- [67] L. A. M. Hermans, J. W. Geus, *Studies of Surface Science and Catalysis*, 4 (1979) 113.
- [68] C. J. Howard, T. M. Sabine, F. Dickson, *Acta Crystallographica B*, 47 (1991) 462-468.
- [69] L. Cedeño Caero, A. Rodríguez, C. Martínez, R. Cuevas, J. Ramírez Solís, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 2 (2003) 15-19.
- [70] T. Klimova, E. Rodríguez, M. Martínez, J. Ramírez, *Microporous and Mesoporous Materials*, 44-45 (2001) 357-365.
- [71] W. Yan, V. Petrov, S. M. Mahurin, S. H. Overbury, S. Dai, *Catalysis Communications*, 6 (2005) 404-408.
- [72] J. M. Thomas, R. M. Lambert (editores) "Characterisation of Catalysts", Ed. John Wiley & Sons, (1980) 12-29.
- [73] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P.P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951) 373-380.
- [74] Sitios web consultados:  
[www.lightbyte.com/SpiralLenght.htm](http://www.lightbyte.com/SpiralLenght.htm)  
[www.newton.dep.anl.gov/askasci/math99](http://www.newton.dep.anl.gov/askasci/math99)

[www.woodweb.com/knowledge\\_base/Calculating\\_Remaining\\_Edgebanding.html](http://www.woodweb.com/knowledge_base/Calculating_Remaining_Edgebanding.html)

- [75] S. Biz, M. L. Occelli, *Catalysis Review- Science and Engineering*, 40(3), (1998), 329-407.