

SÍNTESIS DEL HÍBRIDO NTC/Ph₃P/Co, MEDIANTE SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS

J. A. Azpeitia Vera¹, F. Legorreta Garcia¹, P. González Morones², C.A. Gallardo², A. Abreu Corona³.

¹ Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, C.P. 42184, México. Tel. y Fax: (01 771)7172-000 ext. 2282.

² Centro de Investigación en Química Aplicada, Laboratorio de Materiales Avanzados, Blvd. Enrique Reyna No. 140, Col. San José de los Cerritos, C.P. 25294 Saltillo, Coahuila.

³ Universidad Politécnica de Pachuca, Departamento de Biotecnología, Carretera Pachuca -Ciudad Sahagún km 20, Ex-Hacienda de Santa Bárbara, 43830 Zempoala, Hgo.

Felegorreta@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presenta un método basado en síntesis asistida por microondas, para la incorporación de nanopartículas de cobalto (Co) y moléculas de trifenílfosfina (Ph₃P), sobre el área superficial de nanotubos de carbono (NTC) para la síntesis del híbrido NTC/Ph₃P/Co. El uso de microondas a potencia constante, permiten funcionalizar el área de los NTC para la generación de grupos -COOH y -OH con tratamientos ácidos menos agresivos que los convencionales, esta funcionalización favorece la incorporación de distintas moléculas como la Ph₃P y pueden llevarse a cabo reacciones de termoreducción para la nucleación de partículas metálicas como el cobalto. La superficie de los híbridos y sus precursores se caracterizaron mediante IR-ATR y RAMAN. La morfología del híbrido se realizó mediante microscopia de barrido-transmisión, y en ella se observó que el Co forma un recubrimiento sobre los NTC con espesor promedio de 4 nm, mientras que el análisis EDS indica un contenido de Co del 12% y Ph₃P del 3%.

Palabras Clave: Síntesis asistida por microondas, Híbridos de nanotubos de carbono, Caracterización IR-ATR, RAMAN, Microscopia Barrido-transmisión METB

ABSTRACT

This paper presents a method based on synthesis assisted by microwave, for the incorporation of nanoparticles of cobalt (Co) and molecules of triphenylphosphine (Ph₃P), on the surface area of carbon nanotubes (NTC) for the synthesis of hybrid NTC/Ph₃P/Co. The use of microwave to constant power, allow functionalizing the area of the NTC for the generation of functional groups -COOH and -OH with acidic treatments less aggressive than the conventional, this functionalization favors the incorporation of different molecules as the Ph₃P and can be carried out reactions of termoreduccion for nucleation of metal particles like the cobalt. The surface of the hybrids and their

precursors were characterized by IR-ATR and RAMAN. The morphology of the hybrid was performed by scanning electron microscopy-transmission, and it was noted that the Co form a coating on the NTC with average thickness of 4 nm, while the analysis EDS indicates a Co content of 12% and Ph₃P of 3 %.

Keywords: Synthesis assisted by microwave, Hybrids of carbon nanotubes, Characterization IR-ATR. RAMAN. Microscopy Scanning-transmission METB

1. INTRODUCCIÓN

El uso de microondas como fuente de calentamiento es una nueva alternativa en la síntesis de materiales, el empleo de las microondas reduce de manera eficiente el crecimiento de partículas durante una reacción, este método de síntesis es también conocido como “Síntesis asistida por microondas” y es considerada como un método de química rápida “Fast Chemistry” inclusive es compatible con los precios de la “Química Verde” ya que se utilizan reactivos y disolventes que no son tóxicos ni peligrosos, se reduce el consumo de energía y los tiempos de reacción son cortos hasta en un 90%, sin olvidar la eficiencia de la reacción que aumenta considerablemente al comparar la síntesis química por microondas con el calentamiento convencional. Actualmente las técnicas para la síntesis química, buscan emplear métodos y reactivos más baratos, etapas de reacción con mayores rendimientos en cortos tiempos de reacción y sobre todo el reducir el uso de solventes y ácidos para evitar contaminación. Desde el descubrimiento del magnetómetro por Percy Spencer en 1946[1], el uso de microondas ha sido aplicado en distintas reacciones químicas, obteniendo buenos resultados en la generación de productos a menor costo y tiempo, incluso favoreciendo a la generación productos que no se pueden llevar a cabo con reacciones convencionales.



Figura 1: Comparación de las ventajas que ofrece la síntesis asistida por microondas respecto al calentamiento convencional.

Hablando de los nanotubos de carbono (NTC), han atraído el interés creciente como electro catalizadores, debido a sus excelentes propiedades físico-químicas, incluyendo su alta conductividad eléctrica, estabilidad y estructural [2-3]. Varios investigadores, coinciden que la generación de grupos funcionales carboxilos e hidroxilos son importantes para la incorporación de moléculas y nanopartículas metálicas (Ag, Au, B, Co...) al área superficial de los NTC con el objetivo de mejorar sus propiedades y ampliar sus aplicaciones [4].

Hay reportes donde a los NTC se les dopa con partículas metálicas, formando híbridos como: NTC/Au, NTC/Pt, NTC/Cu, los cuales fueron sintetizados por algunas técnicas, como la deposición química de reducción en fase acuosa, descarga de arco y deposición no electrolítica [5]. Sin embargo su síntesis resulta complicada ya que los tratamientos previos sobre el soporte de carbono resultan ser agresivos y dañan significativamente el área superficial, por ejemplo el uso de ácidos fuertes, líquidos iónicos, tensoactivos y varios disolventes [6-9] han sido muy reportados como métodos de funcionalización. Comparando estos métodos entre sí, sobresale un método reciente y novedoso, el uso y procesamiento de microondas ha atraído la atención de varios investigadores, ya que satisface la demanda de obtener materiales con excelentes propiedades, potencialmente a un menor costo y con tiempos altamente reducidos en su síntesis [10]. En los procesos térmicos convencionales, la energía se transfiere del reactor o material contenedor hacia el seno de la reacción, en cuanto al microondas la energía está directamente en contacto con las moléculas del seno de la reacción, es decir existe una interacción molecular con el campo electromagnético generado por las microondas [11].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizaron NTC grado reactivo fabricados por Nano-lab con una pureza mayor al 97 %, diámetro externo de 30 +/- 15 nm, longitud de 1 a 5 μm y un área superficial de 400 m^2/g , trifenilfosfina y cloruro de cobalto grado reactivo de Sigma Aldrich. Los solventes que se utilizaron, fueron THF, Agua destilada desionizada y filtrada con un tamiz de 45 μm de poro, HNO_3 con una concentración de 2 M. Para la síntesis del híbrido NTC/ Ph_3P y la termoreducción para incorporar a las nanopartículas de cobalto, se utilizó un equipo de microondas Anton Paar monowave 300 y una sonda con punta ultrasónica para la dispersión de los NTC y los híbridos. La caracterización por FTIR de los híbridos se realizó con un espectrómetro de infrarrojo de la marca Thermo Nicolet, modelo MAGNA 550. Mientras que el análisis morfológico STEM se tomaron en un microscopio de la marca JEOL[®], modelo JSM-74101F (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM). Para los estudios de RAMAN se utilizó un espectrofotómetro Raman Xplora One de la marca Horiba, las condiciones del equipo fueron: Láser de Neón de longitud de 532 nm, a 40 segundos de integración y 6 % de potencia.

2.1 SÍNTESIS DEL HÍBRIDO NTC/ Ph_3P MEDIANTE MICROONDAS.

Se pesaron 20 mg de NTC grado reactivo colocados en 50 mL de una solución de HNO_3 al 2M y se les aplicó ultrasonido durante 15 minutos, al final del tratamiento ultrasónico se obtuvo una solución de NTC dispersos en ácido, de los cuales se tomaron 15 mL y fueron puestos en un tubo de reacción G30, posteriormente se colocaron en el microondas con una potencia constante y una agitación de 1000 rpm con una temperatura de 180°C en un tiempo de 30 minutos, enseguida se lavaron y filtraron los NTC, colocándolos nuevamente en tubos de reacción G30 junto con 15 mL de THF y 4

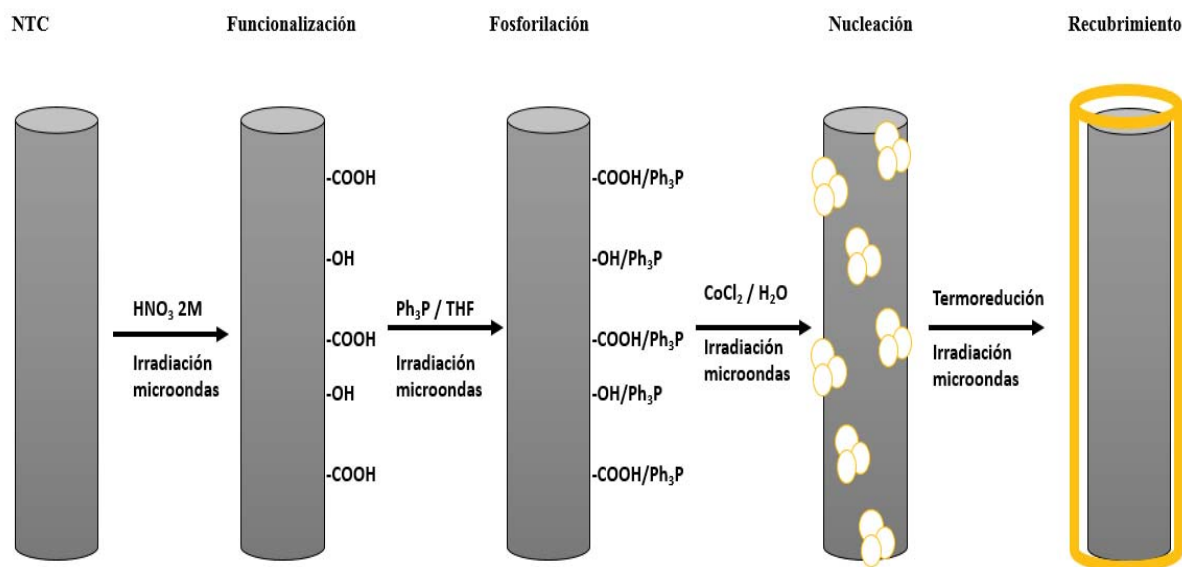
mg de Ph_3P , las condiciones para esta etapa de funcionalización en el microondas fueron, potencia constante, agitación de 1000 rpm con una temperatura de $160\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos, una vez terminada la reacción, se realizaron varios lavados, primero con agua y después con acetona, para eliminar el exceso de ácido y carbón amorfo, para así obtener el híbrido NTC/ Ph_3P .

2.2 SÍNTESIS DEL HÍBRIDO NTC/ Ph_3P /Co MEDIANTE MICROONDAS.

Para esta etapa de funcionalización, se aplicó ultrasonido durante 5 minutos a 20 mg del híbrido NTC/ Ph_3P junto con 2 mg de cloruro de cobalto disueltos en 15 mL de agua desionizada, posteriormente se realizó una termoreducción en el microondas, cuyas condiciones de reacción fueron, potencia constante, agitación de 1000 rpm con una temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos. Al concluir la reacción de termoreducción, se hicieron lavados con agua y posteriormente con acetona, para eliminar impurezas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la formación del híbrido NTC/ Ph_3P /Co y su precursor, se planteó el siguiente esquema de reacción (ver esquema 1), en el cual se observa que la síntesis asistida por microondas permite la funcionalización de los NTC y la incorporación de moléculas como la trifenilfosfina y nanopartículas metálicas, siguiendo el esquema hasta la termoreducción, se propone la formación de cristales de Co mediante una nucleación, seguida de la formación del recubrimiento metálico sobre el área superficial del NTC.



Esquema 1: Secuencia de síntesis del híbrido NTC/ Ph_3P /Co y sus precursores, mediante el uso de irradiación por microondas.

En la figura 2, se observa el espectro correspondiente a los NTC funcionalizados, los cuales presentan las bandas características del $-\text{COOH}$ y del enlace $-\text{OH}$ en el plano en 3500 y 1200 cm^{-1} , también se aprecian los estiramientos de los enlaces $-\text{C}=\text{O}$ y $-\text{C}-\text{O}$ en 1713 y 1200 cm^{-1} [12], estos grupos funcionales podrían ser introducidos por la oxidación térmica generada por las microondas y el medio ácido contenido en el sistema. En comparación con los NTC puros, que no presentan ningún espectro característico a grupos funcionales, por otra parte se observan los espectros de Ph_3P y el híbrido NTC/ Ph_3P , la banda característica asociada con el enlace $-\text{C}-\text{C}$ asimétrico, de grupos fenil entre 1510 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} pudiéndose derivar de las vibraciones anillo, siendo útil la señal en 1460 cm^{-1} , del grupo fosforo-fenil [13]. Por otra parte la banda correspondiente al benceno y $-\text{C}-\text{P}$ se puede ver en 690 cm^{-1} , dejando en evidencia la presencia del $-\text{C}-\text{P}$ [14]. Además en la figura 3 se aprecian los picos característicos de los enlaces $-\text{C}-\text{M}$ (siendo M un metal) en 1030 y 3745 cm^{-1} . En el híbrido NTC/ Ph_3P /Co se presenta la flexión 2350 cm^{-1} [15].

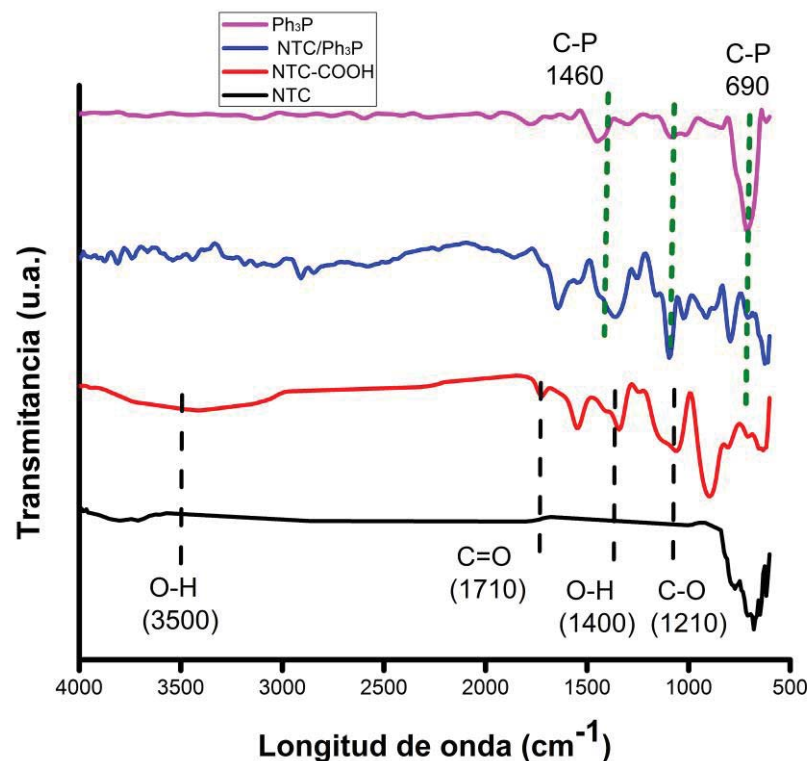


Figura 2. ATR del híbrido de NTC/ Ph_3P y sus precursores NTC y Ph_3P

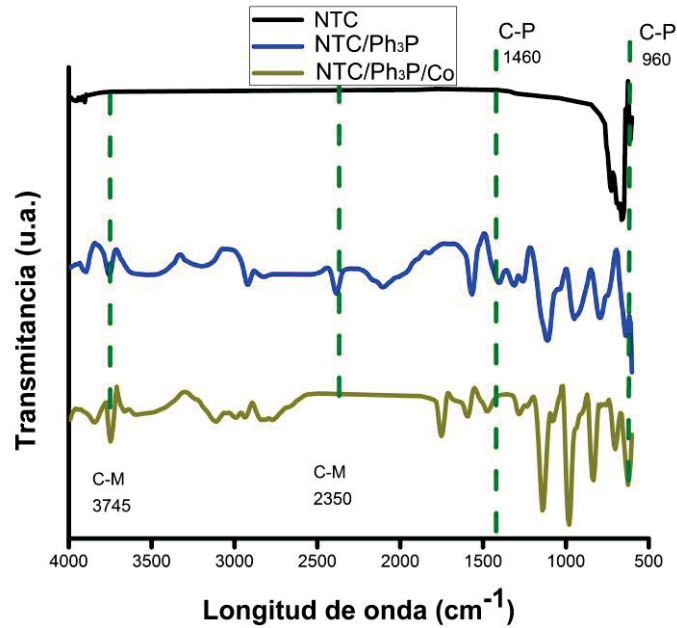
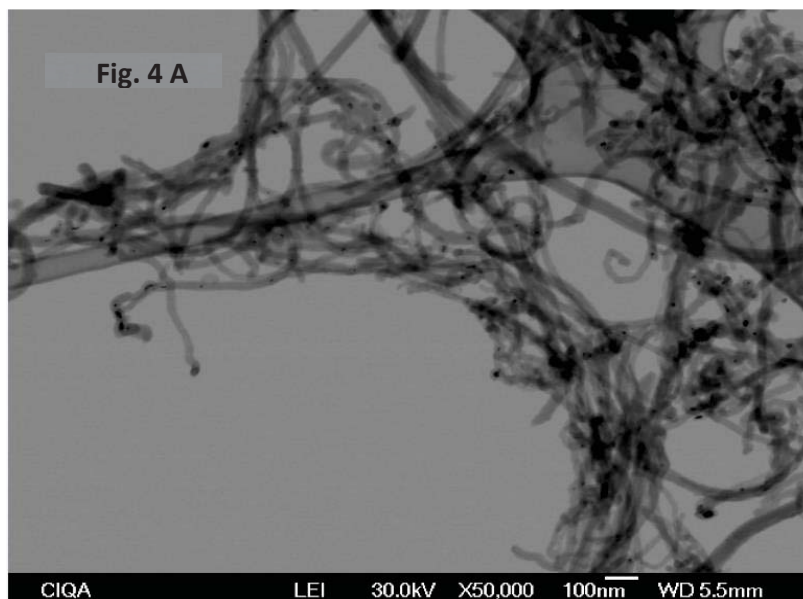


Figura 3: ATR del híbrido NTC/Ph₃P/Co en comparación con el NTC puro y el híbrido NTC/Ph₃P

En la figura 4A se aprecia una vista general de los NTC ligeramente aglomerados y con zonas de recubrimiento uniformes. En la figura 4B se aprecia la forma de los NTC con un recubrimiento de 4nm de grosor con algunas zonas oscuras que podrían ser cristales de cobalto que no se agruparon de manera uniforme, de igual manera se aprecia que el mismo recubrimiento forma uniones entre los nanotubos de carbono.



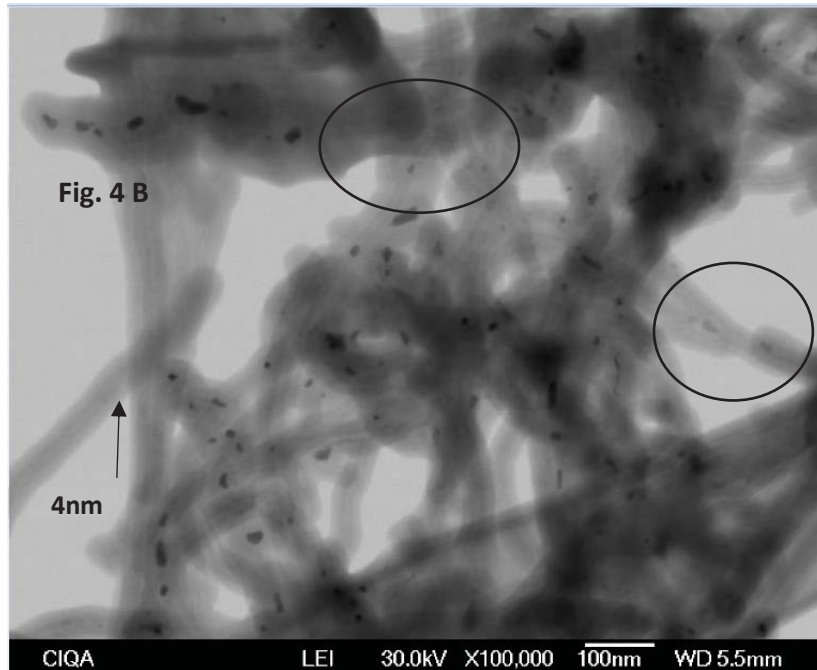


Figura 4: Microscopías del híbrido NTC/Ph₃P/Co, se aprecian zonas con recubrimiento de cobalto uniforme, con un tamaño de grosor aproximado de 4 nm (ver figura 4B) así como algunos aglomerados y cristales (figura 4 A). En las zonas circulares se aprecia que el recubrimiento forma uniones

En la tabla 1 se muestra el análisis de EDS de los híbridos. En la cual se observa la presencia del fósforo proveniente de la Ph₃P y las partículas metálicas de cobalto.

Tabla 1: Análisis elemental de los híbridos NTC/Ph₃P y NTC/Ph₃P/Co

Muestra	% wt		
	Carbono (C)	Fósforo (P)	Cobalto (Co)
NTC/PH ₃ P	96.91	3.09	
NTC/PH ₃ P/Co	87.20	0.9	11.91

En la figura 5, se aprecia el espectro RAMAN para los NTC puros y el híbrido NTC/Ph₃P/Co, de los cuales se calcularon sus valores IG/ID que fueron 0.95 y 0.67 respectivamente. La disminución del valor de la ID/IG resultante del híbrido en comparación con NTC indica la funcionalización covalente sobre el área superficial de los NTC. [16]

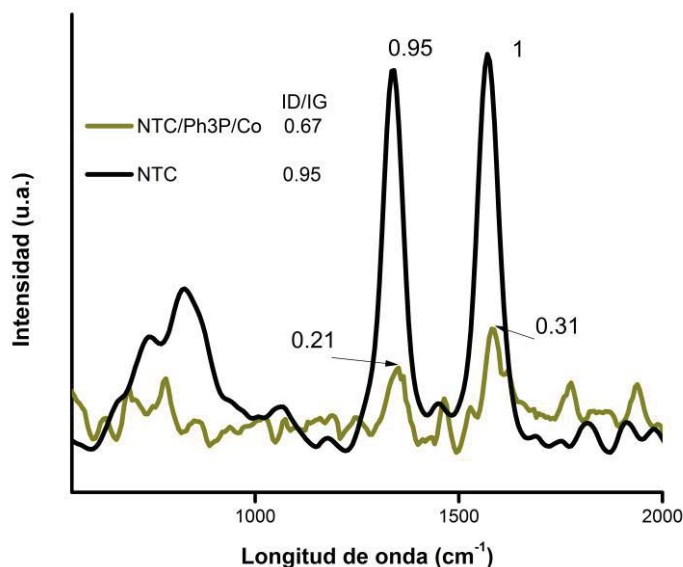


Figura 5: Espectroscopia RAMAN del híbrido NTC/ Ph₃P /Co en comparación con el espectro RAMAN del NTC puro.

4. CONCLUSIONES

Los grupos fosfina se introdujeron sobre la superficie de los nanotubos de carbono mediante síntesis asistida por microondas para formar el precursor NTC/Ph₃P. Este tipo de síntesis permitió dopar al NTC/Ph₃P de nanopartículas de cobalto mediante una termoreducción con H₂O, para formar al híbrido NTC/Ph₃P/Co. Las diferentes técnicas de caracterización como IR-ATR y EDS permitieron ver la presencia del fosfato y cobalto, además con RAMAN se corroboró la funcionalización con el precursor NTC/Ph₃P con nanopartículas de Co. La microscopía electrónica de barrido-transmisión, permitió ver a los NTC recubiertos de Co, formando un grosor de 4 nm.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) de Saltillo, a los investigadores y técnicos del Laboratorio Nacional de Grafeno por los análisis de caracterización que en este escrito se presentan.

BIBLIOGRAFIA

1. SUTTON, W. H.; BROOKS, M. H.; CHABINSKY, I. I., *Microwave processing of materials*. 1988; p 399.
2. D.P. HE, S.C. MU, M. PAN, *Carbon*, 49 (2011), pp. 82–88
3. W.M. ZHANG, P. SHERRELL, A.I. MINETT, J.M. RAZAL, *J. Chem, Energy Environ. Sci.*, 3 (2010), pp. 1286–1293

4. T. CHARINPANITKUL, A. SOOTTITANTAWAT, N. TONANO, W. TANTHAPANICHAKOON, *Mater. Chem. Phys.* 116 (2009) 125-128
5. J. LI, C.Y. LIU. Carbon-coated copper nanoparticles: synthesis, characterization and optical properties. *New J Chem*, 33 (7) (2009), pp. 1474–1477
6. P. SERP, M. CORRIAS, P. KALCK. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Appl Catal A: Gen*, 253 (2003), pp. 337–358
7. J.H. LEE, B.E. PARK, Y.M. LEE, S.H. HWANG, W.B. KO. *Curr. Appl. Phys.*, 9 (2009), pp. e152–e156
8. A. SCHIERZ, H. ZÄNKER. *Environ. Poll.*, 157 (2009), pp. 1088–1094
9. J. KLANWAN, N. AKRAPATTANGKUL, V. PAVARAJARN, T. SETO, Y. OTANI, T. CHARINPANITKUL. *Mater. Lett.*, 64 (2010), pp. 80–82
10. X. TAN, W. DENG, M. LIU, Q. ZHANG, Y. WANG. Carbon nanotube-supported gold nanoparticles as efficient catalysts for selective oxidation of cellobiose into gluconic acid in aqueous medium. *Chem Commun*, 46 (2009), pp. 7179–7181
11. R. ROY, D. AGRAWAL, J. CHENG, S. GEDEVANISHVILI. Full sintering of powdered-metal bodies in a microwave field. *Nature*, 399 (1999), pp. 668–670
12. ROSARIO-CASTRO BI, CONTE EJ, LEBRON-COLON M, MEADOR MA, SANCHEZ-POMALES G, CABRERA CR. Combined electron microscopy and spectroscopy characterization of as received, acid purified, and oxidized HiPCo single-walled carbon nanotubes. *Mater Charact*, 2009;60(12):1442–3.
13. DAASCH L, SMITH D. Infrared spectra of phosphorus compounds. *Anal Chem* 1951;23(6):853–68.
14. SWARTZ JE, BUNNETT JF. Reactions of halotoluenes with potassium diphenylphosphide. Evidence for a thermally induced aromatic SRN1 reaction. *J Org Chem*, 1979;44(3):340–6
15. KEQIN DENG, CHUNXIANG LI, XIYANG QIU, JIANHONG ZHOU, ZHAOHUI HOU, Synthesis of Cobalt hexacyanoferrate decorated graphene oxide/carbon nanotubes hybrid and their application for sensitive detection of hydrazine. *Electrochimica Acta*, Volume 174, 20 August 2015, Pages 1096-1103, ISSN 0013-4686.
16. M. HOLZINGER, J. ABRAHAM, P. WHELAN, R. GRAUPNER, L. LEY, F. HENNRICH, M. KAPPES, A. HIRSCH. *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003), pp. 8566–8580.