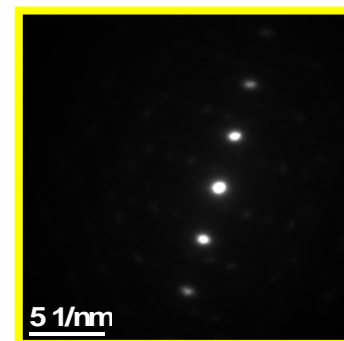
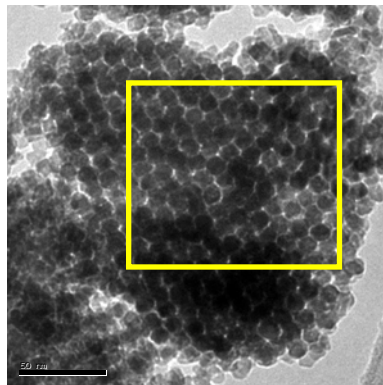


Preparació d'òxids mesoporosos mitjançant *nanocasting*



Autor/s: Moisès Cabo Sanz
 Director/es: Eva Pellicer, Emma Rossinyol
 Titulació: Enginyeria de Materials
 Any Acadèmic: 2007/08

Projecte Final de Carrera



Universitat Autònoma de Barcelona

1 de Setembre de 2008

Les sotasignades FAN CONSTAR que el present treball de final de carrera, que porta per títol:

Preparació d'òxids mesoporosos mitjançant *nanocasting*

i que presenta en **Moisés Cabo Sanz** per a optar al títol d'Enginyer de Materials per la Universitat Autònoma de Barcelona, ha estat realitzat en aquesta universitat sota la seva direcció, i que tots els resultats presentats i l'anàlisi corresponent són fruit de la investigació realitzada per l'esmentat candidat.

I per a que se'n prengui coneixement i als efectes que correspongui, signen aquest certificat.

Dra. Eva Pellicer

Investigadora postdoctoral

Grup de Física de Materials II, Dept. Física

Universitat Autònoma de Barcelona

Dra. Emma Rossinyol

Investigadora postdoctoral

Servei de Microscòpia

Universitat Autònoma de Barcelona

AGRAÏMENTS

Dedico aquest treball de Recerca a la meua parella Marina i al meu amic de la infància Jordi, per haver estat al meu costat donant-me suport durant la realització d'aquest treball.

A tot el personal del grup de Física de Materials II del Departament de Física de la Universitat Autònoma de Barcelona, en especial a la Prof. M.D. Baró per la confiança dipositada en la meua persona, així com a les directores del treball, la Dra. Eva Pellicer i la Dra. Emma Rossinyol, per haver dedicat tantes hores de la seva vida personal en dirigir-me per poder arribar a temps i introduir-me al món de la recerca científica.

També voldria donar les gràcies als meus professors de secundària de l'escola industrial d'arts i oficis de Sabadell, per haver aconseguit retornar-me la il·lusió per finalitzar els meus estudis.

Finalment i no per ser els últims, menys importants voldria agrair als meus pares l'educació que m'han donat, així com la paciència que van tenir amb mi durant la meua adolescència.

A tots vosaltres moltes gràcies de tot cor.

CONTINGUTS

1. -Introducció.....	6
1.1.-Objectius.....	8
2. -Metodologia experimental.....	9
2.1.-Síntesi de rèpliques.....	9
2.2.-Microscopi electrònic de rastreig.....	11
2.2.1.-Orígens i fonaments de la tècnica.....	11
2.2.2.-Interacció entre el feix d'electrons i la mostra.....	11
2.2.2.- Mètode experimental i condicions de treball.....	13
2.3.-Microscopi Electronic de Transmissió.....	14
2.3.1.-Orígens i fonaments de la tècnica.....	14
2.3.2.-Mètode experimental i condicions de treball.....	14
2.4.-Difracció de Rajos X.....	15
2.4.1.-Orígens i fonaments de la tècnica.....	15
2.4.2.-Mètode experimental i condicions de treball.....	16
2.5.-Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	17
2.5.1.-Orígens i fonaments de la tècnica.....	17
2.5.2.-Mètode experimental i condicions de treball	18
2.6.-Calorimetria diferencial de rastreig	19

1 de Setembre de 2008

2.6.1.-Orígens i fonaments de la tècnica.....	19
2.6.2.-Mètode experimental i condicions de treball.....	19
3.-Resultats i discussió.....	21
3.1.-Caracterització dels motlles.....	25
3.1.1.-Microscopi electrònic de Transmissió	25
3.1.2.-Microscopi electrònic de rastreig	26
3.2.-Calorimetria diferencial de rastreig.....	21
3.3.-Caracterització de les rèpliques.....	27
3.3.1.-Difracció de rajos X	22
3.3.2.-Microscopi Electronic de Transmissió.....	27
3.3.3.-EDX.....	34
3.3.4.-BET.....	37
3.3.-Òxids mixtes.....	49
4.-Cost del projecte.....	40
5.-Conclusions.....	43

REFERÈNCIES

1. INTRODUCCIÓ

En la darrera dècada, la investigació en diversos camps científics (medicina, electrònica, magnetisme, etc...), ha evolucionat cap als nanomaterials, per les possibilitats que ofereixen tant des del punt de vista de la mida (dimensionalitat) com de les propietats, ja sigui perquè aquestes milloren o perquè apareixen nous efectes.

Dins dels nanomaterials, cal prestar una atenció especial a l'estudi i desenvolupament dels materials porosos gràcies a les seves potencials aplicacions com a absorbents, malles moleculars, membranes, suports o catalitzadors (per substitució química) i separació i detecció de gasos. Així doncs, el descobriment de nous materials amb estructura porosa altament ordenada ha obert un nou camí d'estudi esperonat per les interessants aplicacions esmentades. En la síntesi química de materials, la Unió Internacional de Química Pura i Aplicada (IUPAC)¹, reconeix tres categories de porus, les quals es presenten a la Taula 1:

Categoria	Mida de Porus
Microporus	< 2 nm
Mesoporus	2 - 50 nm
Macroporus	> 50 nm

Taula 1.-Categoria en els porus de materials inorgànics segons la mida del porus

De materials mesopòrics en podem trobar una gran diversitat, com ara zeolites², sílice estructurada³, carboni, alumina⁴, cristalls col·loïdals, etc. D'entre aquests, les sílices estructurades han despertat de forma especial l'interès de la comunitat científica, ja que poden utilitzar-se com a nanomotlles per a la síntesi tant de materials orgànics com inorgànics, en especial òxids de metalls de transició⁵.

El principi essencial per a la formació de materials porosos a l'escala nanomètrica, resideix en la tècnica del *nanocasting*, de la qual se'n poden distingir dues variants, segons la naturalesa dels nanomotlles (Figura 1).

• **Endo-nanocasting o soft-template route:** Aquesta variant de *nanocasting* es caracteritza perquè el nanomotlle utilitzat està elaborat a partir de molècules orgàniques com ara amines, polímers, etc... i s'obtenen rèpliques de materials com ara les zeolites o la sílice estructurada a partir de l'eliminació del nanomotlle mitjançant un tractament tèrmic. Aquest mètode de síntesi, però, no permet calcinar a elevades temperatures, per la qual cosa no poden sintetitzar-se òxids cristal·lins.

1 de Setembre de 2008

• **Exo-nanocasting o hard-template route:** Al contrari que en l'*endo-nanocasting*, la variant d'*exo-nanocasting* utilitza com a nanomotlles zeolites, sílice estructurada, carboni, membranes d'alúmina, cristalls col·loïdals, etc..., és a dir nanomotlles de naturalesa inorgànica, que són usats per a l'obtenció de rèpliques de materials com ara carbons, fosfats, polímers, metalls, i òxids metàl·lics a partir d'un atac químic del nanomotlle. Aquest mètode, a diferència de l'*endo-nanocasting*, sí que permet la calcinació a elevades temperatures.

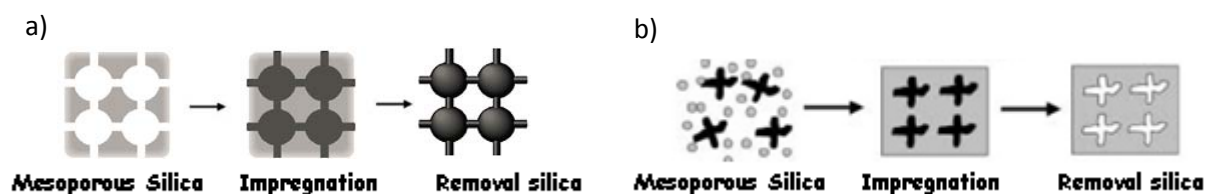


Fig.1.- Representació esquemàtica del procés de nanocasting: a) *Exo-nanocasting* i b) *Endo-nanocasting*

D'ençà que l'any 1992 es va sintetitzar el primer material de sílice mesoestructurat, anomenat MCM-41⁶, utilitzant surfactants orgànics d'autoacoblament (*self-assembly*) com a nanomotlles, s'ha sintetitzat una gran quantitat de materials mesoestructurats, que s'agrupen en diverses famílies: MCM (*Mobile Crystalline Material*), FDU (*Fudan University*), KIT (*Korean Institut of Technology*) i d'altres (HMS, SBA, MSU). Les inicials amb què hom es refereix a aquests materials provenen de la universitat o institut de recerca on van ser sintetitzats per primera vegada.

Dins d'aquestes famílies podem trobar una gran gamma de materials. D'aquests, els materials emprats en aquest treball es poden classificar en dos models: *cage-like* (tipus gàbia)⁷ i no *cage-like*⁸, ambdós amb mides de porus en el rang dels materials mesopòrics (Figura 2).

Els materials *cage-like* es caracteritzen per estar formats per porus amb estructura esfèrica interconnectats entre ells mitjançant canals de diàmetre menor, mentre que els materials no *cage-like* es caracteritzen per tenir un porus de diàmetre constant amb estructura tubular.

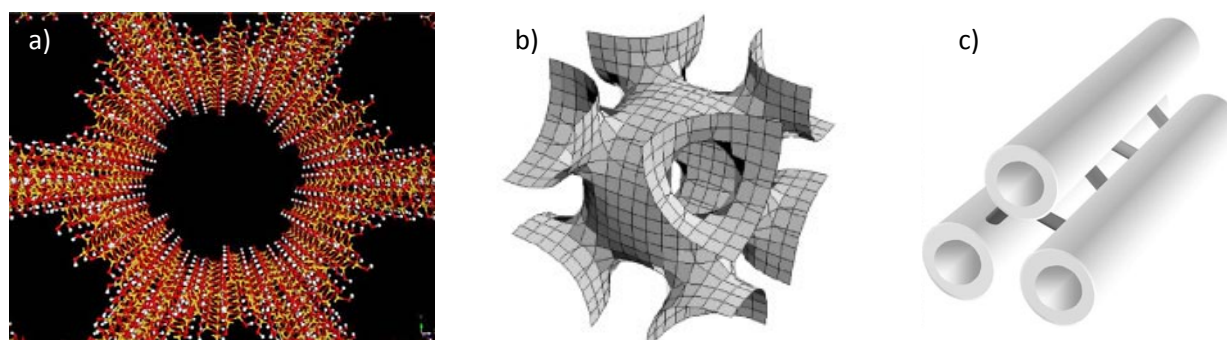


Fig.2.- Representació esquemàtica de materials mesopòrics. a) Model atòmic de la sílice MCM-41 (no *cage-like*), b) sílice SBA-16 (*cage-like*) i c) sílice SBA-15 (no *cage-like*).

1 de Setembre de 2008

FDU-1, FDU-12, SBA-16, etc... són exemples de materials *cage-like*, mentre SBA-15 i KIT-6 pertanyen a la família dels materials no *cage-like*.

L'ús de sílice mesopòrica per a la síntesi de rèpliques cristal·lines d'òxids de metalls de transició mitjançant *exo-nanocasting* es troba actualment en el punt de mira de la comunitat científica⁹. Així, hom ha sintetitzat una gran varietat d'òxids mesopòrics (WO_3 , CeO_2 , Co_3O_4 , etc.), essent la sílice SBA-15 un dels motlles més utilitzats. Gràcies a la seva estructura altament porosa, aquests òxids presenten una relació superfície/volum molt elevada, que pot ésser aprofitada en nombroses aplicacions, d'entre les quals convé destacar la catàlisi i la detecció de gasos. En aquest context, l'obtenció d'òxid d'indi (In_2O_3) mesopòric resulta especialment interessant ateses les seves propietats físiques (és un semiconductor tipus n, transparent al visible i presenta una elevada conductivitat elèctrica)¹⁰. L'aplicació de nanopartícules o pel·lícules nanoestructurades d' In_2O_3 com a sensor de gas (O_3 , NO_2 , CO) ja ha estat demostrada i estudis recents demostren que quan l'estructura és mesopòrica la sensibilitat pot veure's incrementada notablement¹¹.

El Co_3O_4 , per la seva banda, és un òxid metàl·lic aplicable en dispositius electrocròmics, sensors de gasos, bateries recarregables de liti, semiconductors i en catàlisi heterogènia.

El NiO també és estudiat i caracteritzat ja que pot ésser emprat com a elèctrode en supercondensadors redox. A més, si el NiO és mesoestructurat, aleshores la mobilitat iònica es veu afavorida.¹²

1.1. Objectius

Els objectius d'aquest projecte de final de carrera són els següents:

- Síntesi de rèpliques mesopòriques d'òxid d'indi, òxid de níquel i òxid de cobalt a partir de motlles de sílice estructurada (un de tipus *cage-like*, SBA-16, i dos no *cage-like*, SBA-15 i KIT-6) mitjançant el mètode de *hard template route* o *exo-nanocasting*.
- Caracterització dels motlles i de les rèpliques mitjançant les tècniques experimentals de microscòpia electrònica de rastreig (SEM), microscòpia electrònica de transmissió (TEM), difracció de raigs X (XRD) i Brunauer-Emmett-Teller (BET).
- Anàlisi de la qualitat de les rèpliques obtingudes a partir dels diferents motlles i la reproductibilitat del procediment experimental de síntesi.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1. Síntesi de rèpliques

Per a l'obtenció de rèpliques mesopòriques d'òxid d'indi, òxid de níquel i òxid de cobalt a partir dels diferents motlles de sílice, s'han utilitzat nitrats com a precursors. Els precursors foren comprats a Sigma-Aldrich i són de puresa analítica (99,990% - 99,999%). Els motlles de sílice van ser prèviament sintetitzats al laboratori per E. Pellicer i E. Rossinyol. A continuació es descriuen els dos procediments experimentals utilitzats en aquest treball per tal d'obtenir les rèpliques mesopòriques:

Procediment experimental I (òxid d'indi)

Consisteix en fer una primera impregnació del motlle de sílice en un gresol tot posant en contacte una certa quantitat de sílice mesopòrica amb nitrat d'indi dissolt en etanol (*vegeu taula 2*). La dispersió obtinguda va ser agitada a temperatura ambient durant 30 minuts perquè el precursor penetrés dins dels canals de sílice i es va deixar reposar durant 24 hores a temperatura ambient per assecar el solvent.

Un cop evaporat el solvent, el material va ser calcinat amb una rampa d'escalfament de 3°C/min fins a una temperatura de 350°C en ambient de laboratori. Va romandre a 350°C durant 4 hores i posteriorment va ser refredat amb una rampa de refredament de 3°C/min fins a temperatura ambient.

El sòlid obtingut va ser sotmès a una segona impregnació amb nitrat d'indi en medi etanol. La dispersió va ser agitada a temperatura ambient durant 30 minuts i es va deixar reposar durant 24 hores a temperatura ambient per assecar el solvent. La proporció dels components (motlle/nitrat) guarda una relació molar de 0,001, permetent una fàcil escalabilitat de la quantitat de rèplica obtinguda. Les quantitats utilitzades a nivell de laboratori estan descrites a la Taula 2.

Finalment el sòlid obtingut va ser calcinat amb una rampa d'escalfament de 3°C/min fins a una temperatura de 550°C en ambient de laboratori. Va romandre a 550°C durant 4 hores i posteriorment va ser refredat amb una rampa de refredament de 3°C/min fins a temperatura ambient.

1 de Setembre de 2008

		Òxid d'indi Quantitat / g	Òxid de níquel Quantitat / g	Òxid de cobalt Quantitat / g
1a impregnació (*)	Motlle	0,150	0,150	0,150
	Nitrat	0,392	0,290	0,293
	CH ₃ CH ₂ OH 96% v/v	5,000	5,000	5,000
2a impregnació	Sòlid	Resultant (*)	--	--
	Nitrat	0,220	--	--
	CH ₃ CH ₂ OH 96% v/v	5,000	--	--

Taula 2.-Proporcions utilitzades en la síntesi de les rèpliques

Per tal d'eliminar el motlle i així alliberar la replica mesopòrica d'òxid d'indi, es va dispersar el sòlid en 30 ml d'una solució 2 M de NaOH, agitant-lo al bany maria a una temperatura compresa entre els 67 i 73°C durant 24 hores. Seguidament la barreja se centrifugà a 5000 r.p.m durant 30 min per precipitar l'òxid mesopòric.

La neteja de les rèpliques va consistir en quatre processos de centrifugació (5000 r.p.m durant 30 min) després de redispersar el sòlid amb aigua destil·lada les dues primeres vegades i amb etanol les dues darreres. Finalment les mostres van ser assecades fent el buit durant 10 min.

Procediment experimental II (òxid de níquel i òxid de cobalt)

Consisteix en fer una única impregnació tot barrejant en sec en un morteret d'àgata el motlle i el precursor¹³, mantenint la relació molar (0,001) anteriorment esmentada i els percentatge en pes que s'han descrit a la Taula 2. Posteriorment la mescla va ser calcinada amb una rampa d'escalfament d'1°C/min fins a una temperatura de 500°C en ambient de laboratori i va romandre a 500°C durant 5 hores. Finalment va ser refredada amb una rampa de refredament d'1°C/min fins a temperatura ambient.

Per tal d'eliminar el motlle i alliberar la rèplica negativa de l'òxid, es va utilitzar el procés descrit en el procediment experimental I.

La neteja de les rèpliques, anàlogament al procediment experimental I, va consistir en quatre processos de centrifugació (5000 r.p.m durant 30 min), per bé que utilitzant sempre etanol per redispersar el sòlid abans de centrifugar-lo. Finalment les mostres van ser assecades fent el buit durant 10 min.

2.2. Microscopi Electrònic de Rastreig

2.2.1. Orígens i fonaments de la tècnica

El 1838 Knoll va demostrar, teòricament, que era possible construir un microscopi electrònic de rastreig (SEM)¹⁴. El primer prototip de SEM va ser construït el 1938 per Von Ardenne^{15,16}. A començaments del 1965, la companyia "Cambridge Instruments Company" va començar a fabricar els microscopis electrònics de rastreig en sèries industrials. Des de llavors, s'ha convertit en una eina essencial en molts camps d'investigació científica, tant en biologia com en ciència dels materials¹⁷.

La característica principal dels microscopis electrònics de rastreig, comparat amb els microscopis òptics convencionals, és que utilitzen electrons en comptes de llum i lents magnètiques en comptes de lents òptiques. Conforme a certes assumpcions, els electrons poden ser considerats com a ones, amb longituds d'ona molt més petites que la llum visible. Per això permeten l'observació d'estructures molt petites que no són observables utilitzant microscopis òptics degut a efectes de difracció.

2.2.2. Interacció entre el feix d'electrons i la mostra

Quan un feix d'electrons incideix sobre la superfície d'una mostra, alguns electrons penetren dintre la mostra. A mida que els electrons van penetrant en la mostra van perdent la seva energia cinètica. La profunditat de penetració del electrons depèn directament del nombre atòmic dels constituents de la mostra. En la zona de penetració, tenen lloc un cert nombre d'interaccions entre el feix d'electrons i els àtoms de la mostra, com a conseqüència d'això, es produeixen diferents tipus d'interaccions (Figura 3).

- Electrons Auger
- Electrons Secundaris
- Electrons retrodispersats
- Rajos X

1 de Setembre de 2008

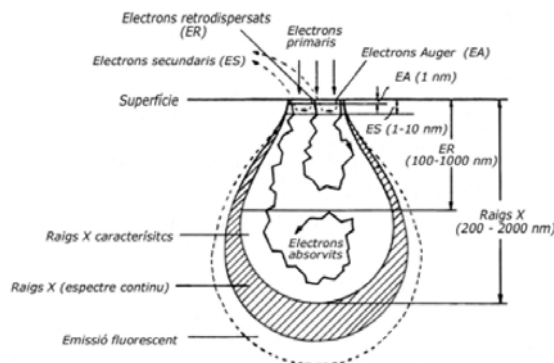


Fig.3.- Dibuix esquemàtic dels diferents tipus de radiacions dins d'una mostra en el microscopi electrònic de rastreig.

Electrons Auger: Aquest tipus d'electrons són emesos quan un electró secundari d'un àtom de la mostra és expulsat, aleshores una altre electró més extern és transferit cap a una capa de l'interior de la mostra per omplir aquest forat. Aquests electrons típicament tenen valors baixos d'energia, i per aquesta raó el rang de profunditat està comprès entre 0,5 i 2nm. Els electrons Auger no proporcionen informació de les parts internes de la mostra. En canvi l'energia d'aquest tipus d'electrons és característica de l'àtom que l'emet, per tant, aquests electrons proporcionen informació sobre la composició de petites parts de la superfície de la mostra.

Electrons Secundaris: Aquests electrons es produeixen quan un electró del feix incident passa a prop del nucli de l'àtom de la mostra, proporcionant suficient energia a un o varis dels electrons interiors per saltar fora de la mostra. Els electrons secundaris es caracteritzen per tenir energies compreses entre 0 i 50 eV. Els electrons secundaris proporcionen informació de la topografia de la superfície. No obstant tota la informació obtinguda dels electrons secundaris està restringida a una penetració de 10 nm.

Electrons retrodispersats: Es produeixen quan un electró del feix interactua amb el nucli d'un àtom de la mostra, però no és capaç de penetrar i és deflecat cap a fora. Així doncs la seva energia depèn de l'energia del feix primari incident. La intensitat d'aquest efecte varia proporcionalment amb el nombre atòmic de la mostra, per aquesta raó s'utilitzen per a obtenir uns mapes amb informació sobre la composició superficial de la mostra. Per exemple, la brillantor de la imatge dependrà del nombre atòmic de la mostra, per alts nombres atòmics es detecta un elevat número d'electrons retrodispersats.

En aquest treball només s'ha aprofitat l'emissió d'electrons secundaris a fi d'obtenir imatges topogràfiques.

1 de Setembre de 2008

Rajos X : Quan un electró incident xoca amb un àtom de la mostra, indueix l'emissió d'un altre electró, el corresponent "forat" és immediatament ocupat per un tercer electró inicialment localitzat en una capa més interna. Com a conseqüència, una energia en la freqüència del rang dels rajos X és emesa. Les longituds d'ona dels rajos X emesos son característiques dels àtoms que componen la mostra. Així, l'espectre resultant usualment és utilitzat per fer una anàlisi de composició del material. Aquesta anàlisi rep el nom d'*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDX).

2.2.3. Mètode experimental i condicions de treball

Les observacions van ser fetes mitjançant el microscopi electrònic de rastreig HITACHI S-570 localitzat al Servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona.

L'energia dels electrons de l'equip utilitzat en l'observació de les mostres va ser de 15 keV.

Per tal de poder ésser visualitzats els motlles de sílice, aquests van ser empolvorats sobre una fina làmina conductora de carbó adherida sobre un suport d'alumini (Figura 4). La finalitat d'utilitzar la làmina de carbó és la de produir un contacte elèctric entre la mostra i el suport.



Fig.4.-Dibuix esquemàtic de la preparació de les mostres per ésser observades al SEM.

Finalment es va dipositar mitjançant la tècnica de *sputtering* una capa prima d'or d'uns 10 nm sobre la mostra per tal de fer-la conductora.

2.3. Microscopi Electronic de Transmissió

2.3.1. Orígens i fonaments de la tècnica

El primer microscopi electrònic de transmissió va ser desenvolupat entre el 1931 i el 1933 per Ernst Ruska i els seus col·laboradors. L'òptica bàsica d'aquest primer microscopi electrònic encara es manté avui dia; els canvis en els microscopis moderns consisteixen en afegir més lents per tal de poder reduir les aberracions i donar-li als equips una major versatilitat. El primer microscopi electrònic de transmissió comercial va ser construït per Siemens l'any 1939.

El microscopi electrònic de transmissió emet un feix d'electrons dirigit cap a l'objecte que es desitja analitzar i es basa en la detecció i visualització dels electrons transmesos procedents de la interacció del feix d'electrons sobre la mostra que s'observa, permetent visualitzar l'estructura d'un sòlid amb una resolució propera a 1Å. Una part dels electrons reboten o són absorbits per l'objecte i altres la travessen formant una imatge augmentada de la mostra¹⁸. D'entre els diversos tipus de detectors que existeixen, cal destacar els de raigs X (descriu en l'apartat anterior) i utilitzat per analitzar la composició de les mostres.

En microscòpia electrònica de transmissió, les mostres han de ser prou primes (≈ 200 nm) per poder ser transparents als electrons.

Es poden distingir principalment dos tipus de microscopis de transmissió, de baix voltatge (TEM) i d'alt voltatge (HRTEM). En els primers l'energia dels electrons no supera els 120 keV, mentre que en el segon és superior als 200 keV.

2.3.2. Mètode experimental i condicions de treball

Les observacions van ser fetes mitjançant els microscopis electrònics de transmissió JEOL 1400 i JEOL 2011 localitzats al Servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona. Les energies dels microscopis utilitzats són 120 keV i 200 keV respectivament. Per a les anàlisis d'EDX s'ha utilitzat un detector INCA d'Oxford Instruments.

En la preparació de les mostres per a la seva observació, es va dispersar una petita quantitat de material en 700 μ l d'etanol, seguit de sonicació en un bany d'ultrasons durant 5 min. Posteriorment, es van abocar 5 μ l de la dispersió preparada sobre reixetes *Lacey Carbon* mitjançant una micropipeta.

2.4. Difracció de Rajos X

2.4.1. Orígens i fonaments de la tècnica

El primer experiment de difracció de rajos X va ser fet per Max von Laue el 1912, demostrant que els rajos X tenien una longitud d'ona comparable a l'espai atòmic en els cristalls, per tant podien produir difracció. Aquest fet va ser confirmat a posteriori per Walter Friedrich i Paul Knipping¹⁹.

Partint de la hipòtesi que el feix incident de rajos X es monocromàtic (amb una única longitud d'ona) i està perfectament col·limat, quan incideix amb un angle θ respecte als plans reticulars del cristall, es pot demostrar que se satisfà la següent condició:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

on n és l'ordre de reflexió i d és la distància interplanar d'una família cristal·logràfica de plans. Quan aquesta relació es compleix, els rajos X es troben en fase i formen interferències constructives. Aquesta condició és coneguda com la Llei de Bragg i pot ser utilitzada per determinar la posició angular dels pics difractats d'una determinada família de plans^{20,21}.

La Llei de Bragg assumeix que el cristall és ideal (sense defectes estructurals) i que el feix incident, com ja s'ha comentat amb anterioritat, és perfectament monocromàtic i col·limat. Els materials policristal·lins estan formats per diferents grans amb diferents orientacions. Alguns d'aquests grans són anomenats cristalls, i la mida d'aquests cristalls i les microdeformacions presents poden ser obtinguts de l'espectre XRD. Tots dos efectes contribueixen en l'amplada dels pics²² difractats. El procediment més utilitzat per avaluar aquest efecte és considerar que els pics poden ser ajustats utilitzant una funció Pseudo-Voigt, la qual és una combinació lineal d'una gaussiana i d'una lorentziana²³. Utilitzant aquesta formulació, la mida de cristall es pot determinar a partir de la lorentziana com la integral de l'amplada del pic difractat, β_{fc} :

$$dhkl = \lambda / \beta_{fc} \cos(\theta_B)$$

On θ_B es la posició angular del pic (en radians) i λ es la longitud d'ona (en Amstrongs). El valor $dhkl$ representa el domini de difracció coherent, i és mesurat també en amstrongs. Aquesta equació és coneguda amb el nom de Fórmula de Scherrer²⁴. Anàlogament, les microdeformacions es poden determinar a partir de la contribució gaussiana en integrar l'amplada del pic, β_G :

$$\text{Micro deformació} = \langle \epsilon \rangle = \beta_G / 4 \tan \theta_B$$

1 de Setembre de 2008

2.4.2. Mètode experimental i condicions de treball

Els experiments de XRD van ser fets mitjançant l'equip Philips X'Pert (*The Netherlands*) ubicat al Servei de Difracció de la Universitat Autònoma de Barcelona. Es va utilitzar la radiació Cu-K α (1,54060 Å) com a feix incident, a un voltatge de 40 kV i un corrent de 50 mA.

Les mostres es van muntar sobre un suport de silici, tot fixant la pols mesopòrica amb unes gotes d'etanol. Els espectres es van enregistrar en el rang $2\theta = 10^\circ$ - 90° .

La identificació de les fases es va dur a terme a partir de la comparació dels espectres XRD obtinguts amb la base de dades *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD)²⁵.

2.5. Brunauer-Emmett-Teller (BET)

2.5.1. Orígens i fonaments de la tècnica

Brunauer, Emmett i Teller van desenvolupar el mètode BET l'any 1938^{26,27}. Aquesta tècnica permet determinar les àrees específiques, la distribució de la grandària dels porus i la porositat total de la mostra mitjançant la fisisorció. Les bases de la tècnica analítica són simples, un tub evacuat que conté la mostra a analitzar és refredat fins a la temperatura criogènica. La mostra s'exposa a un gas inert (normalment nitrogen) i a una sèrie de pressions controlades (inferiors a 1 atmosfera). La determinació del nombre de molècules de gas adsorbides per la superfície del sòlid és una combinació entre la pressió del gas introduït, la temperatura i el volum del tub que conté la mostra. Per tant, un cop conegut el nombre de molècules adsorbides en el rang de pressions útils, s'obté una isoterma que, aplicant una sèrie de mètodes de reducció de dades permeten calcular la superfície específica, distribució i volum de porus del sòlid.

Les isoterms enregistrades representen la pressió vs. volum, i es poden classificar en 6 tipus (Figura 5):

- Tipus I: superfície d'alta energia
- Tipus II: sòlid no porós o macroporós
- Tipus III: major afinitat entre les molècules adsorbides que entre l'adsorbent i l'adsorbat.
- Tipus IV: mesoporositat
- Tipus V: mesoporositat però amb afinitats com en el tipus III.
- Tipus VI: material uniforme i no porós.

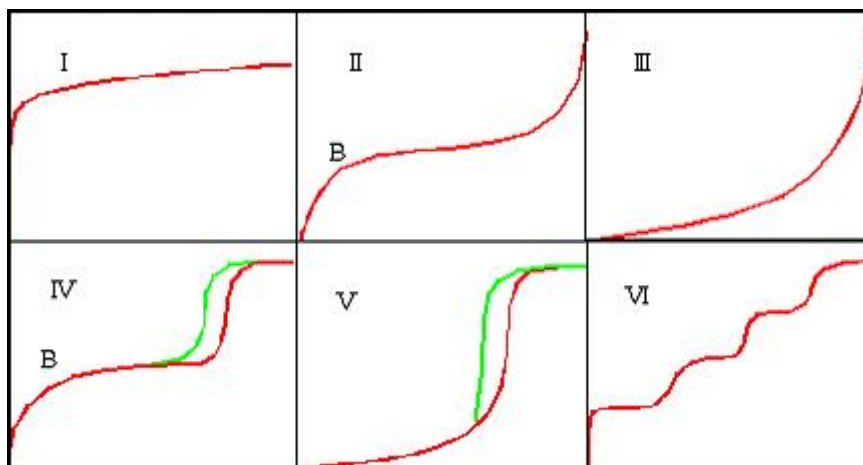


Fig.5.-Representació esquemàtica dels tipus d'isoterms BET

1 de Setembre de 2008

Així doncs la tècnica BET és molt útil en materials porosos com s'ha comentat amb anterioritat, però, també és de gran utilitat en materials ceràmics, carbons activats, fàrmacs, cosmètics, nanotubs, cel·les de combustible, etc.

2.5.2. Mètode experimental i condicions de treball

Els experiments BET es van dur a terme a MATGAS, utilitzant l'equip ASAP 2020 de Micromeritics (USA).

Les mostres van ser desgasades a 150°C durant 10 hores sota una pressió mínima de 2 Torr i posteriorment es va enregistrar la corba d'adsorció i desorció de nitrogen a una temperatura de 77°K.

2.6. Calorimetria diferencial de rastreig

2.6.1. Orígens i fonaments de la tècnica

El DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) és una tècnica termoanalítica en la qual la diferència de calor entre una mostra i una referència és mesurada en funció de la temperatura.

La mostra i la referència són mantingudes aproximadament a la mateixa temperatura al llarg de l'experiment.

Generalment, el programa de temperatura per a una anàlisi DSC és dissenyat de tal manera que la temperatura del portamostres augmenta linealment en funció del temps. La mostra de referència ha de tenir una capacitat calorífica ben definida en l'interval de temperatures en el qual té lloc l'escombrat. El principi bàsic subjacent d'aquesta tècnica és que, quan la mostra experimenta una transformació física tal com una transició de fase, es necessitarà que flueixi més (o menys) calor a la mostra que a la referència per mantenir ambdues a la mateixa temperatura.

El que flueixi més o menys calor a la mostra depèn de si el procés és exotèrmic o endotèrmic. Per exemple, quan una mostra sòlida fon a líquida es requerirà que flueixi més calor a la mostra per augmentar la seva temperatura a la mateixa velocitat que la de referència. Aquest fet és degut a l'absorció de calor de la mostra en experimentar la transició de fase endotèrmica des de sòlid a líquid.

Per contra, quan la mostra experimenta processos exotèrmics (tals com una cristal·lització) es requereix menys calor per arribar a la temperatura de la mostra. Determinant la diferència de flux calorífic entre la mostra i la referència, els calorímetres DSC són capaços de mesurar la quantitat de calor absorbit o eliminat durant aquestes transicions.^{28,29,30}

El DSC pot ser utilitzat també per determinar canvis de fase més subtils como ara les transicions vítries.

El resultat de l'experiment DSC es una corba de flux calorífic versus temperatura o temps. Existeixen dues convencions diferents per representar els efectes tèrmics: les reaccions exotèrmiques de la mostra poden ser mostrades com a pics positius o negatius depenent del tipus de tecnologia i d'instrumentació.

2.6.2. Mètode experimental i condicions de treball

Els estudis es van realitzar amb un analitzador tèrmic Mettler Toledo DSC821 localitzat a les instal·lacions de l'empresa *Industrias de Òptica S.A.U.* Una quantitat de mostra compresa entre 2 i 5 mg de nitrat d'indi va ser escalfada amb una rampa de 10°C/min en una càpsula d'alumini a

1 de Setembre de 2008

pressió atmosfèrica amb un flux d'aire comprimit de 40 ml/min. i utilitzant com a referència càpsules d'alumini buides, escalfant amb una rampa de 10°C/min.

El calibratge de la temperatura va ser dut a terme utilitzant mostres estàndard d'indi (Pf=156,6°C) i zinc (Pf=419,5°C) amb una puresa del 99,98 i 99,97 % respectivament. El flux de calor es va calibrar amb una mostra d'indi.

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

3.1. Caracterització dels motlles

3.1.1. Microscopi electrònic de Transmissió (TEM)

Com s'ha comentat als objectius d'aquest estudi, es van utilitzar tres materials de sílice de diferent tipologia: *cage-like* (SBA-16) i no *cage-like* (KIT-6 i SBA-15) com a nanomotlles per a la fabricació de rèpliques mesoestructurades d'òxids metàl·lics.

En el cas del motlle KIT-6 (figura 6a), va ser possible observar, depenent de l'orientació de la partícula, una estructura porosa altament ordenada, on els porus de geometria hexagonal arriben a mesurar més de 300 nm de longitud.

La figura 6b mostra les imatges de TEM corresponents al motlle de naturalesa *cage-like*. Es tracta d'un motlle força compacte, amb una estructura periòdica de porus circulars d'uns 7-8 nm, que teòricament es troben interconnectats entre ells per canals de menor diàmetre.

Pel que fa al motlle SBA-15 (figura 7), es va observar un porus de geometria circular de diàmetre comprès també entre els 7 i els 8 nm, amb una longitud de canal de més de 0,5 μm .

Així doncs, s'ha establert que la mida de porus en tots els casos es troba dins del rang dels materials mesopòrics (2-50nm), segons la classificació de la IUPAC. A més, no es van detectar zones en cap dels motlles amb sílice sense estructura ordenada, la qual cosa indica una molt bona qualitat dels motlles, imprescindible per a l'obtenció de rèpliques ordenades.

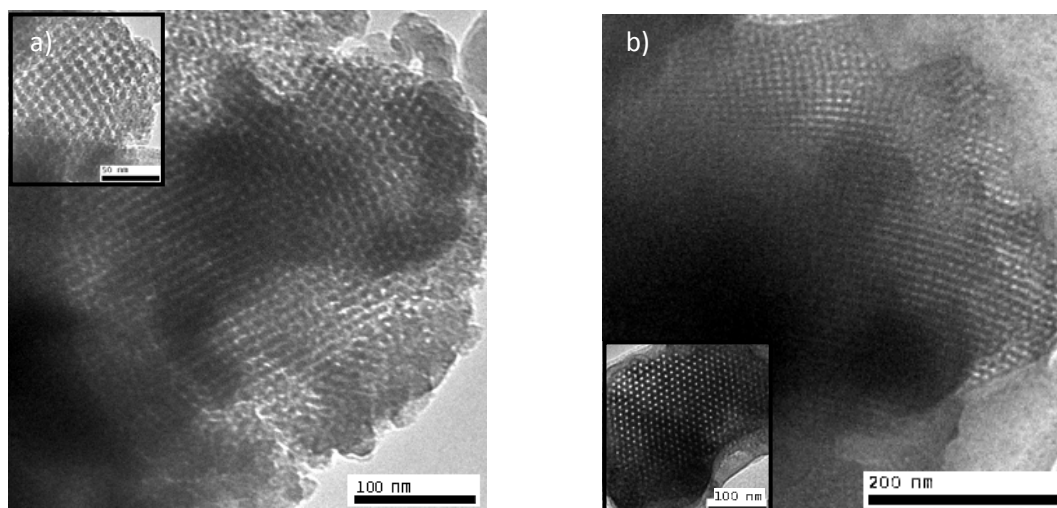


Fig.6.-Imatges de TEM dels motlles de sílice a) KIT-6, b) SBA-16, Els insets en a) i b) mostren detalls en diferents direccions de simetria.

1 de Setembre de 2008

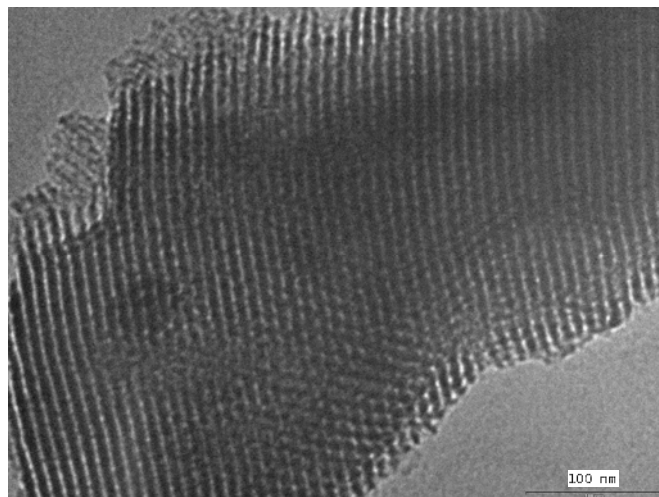


Fig.7.-Imatge de TEM del motlle de sílice SBA-15.

3.1.2. Microscopi electrònic de rastreig (SEM)

Els motlles de sílice també van ser examinats mitjançant el SEM, a fi de determinar la mida de les partícules que conformen el material, així com la seva morfologia.

El motlle KIT-6 està format per partícules de morfologia irregular i força grans, amb una mida compresa entre les 2,5 i les 5 μm (Figura 8).

Pel que fa a als motlles de la família SBA (Figures 9a i 9b), hom pot observar que el motlle SBA-15 presenta una major homogeneïtat quant a mida de partícula que el motlle SBA-16. El motlle SBA-15 està constituït per partícules que fan aproximadament 1 μm , mentre que el motlle SBA-16 està format per partícules d'unes 3 μm acompanyades per partícules molt més petites.

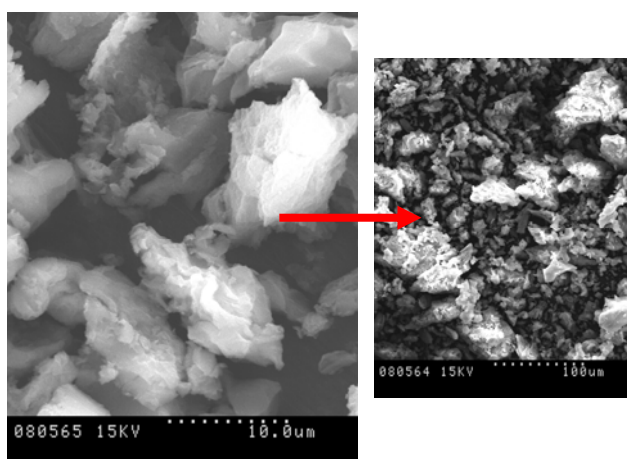


Fig.8.-Imatges de SEM del motlle de sílice KIT-6.

1 de Setembre de 2008

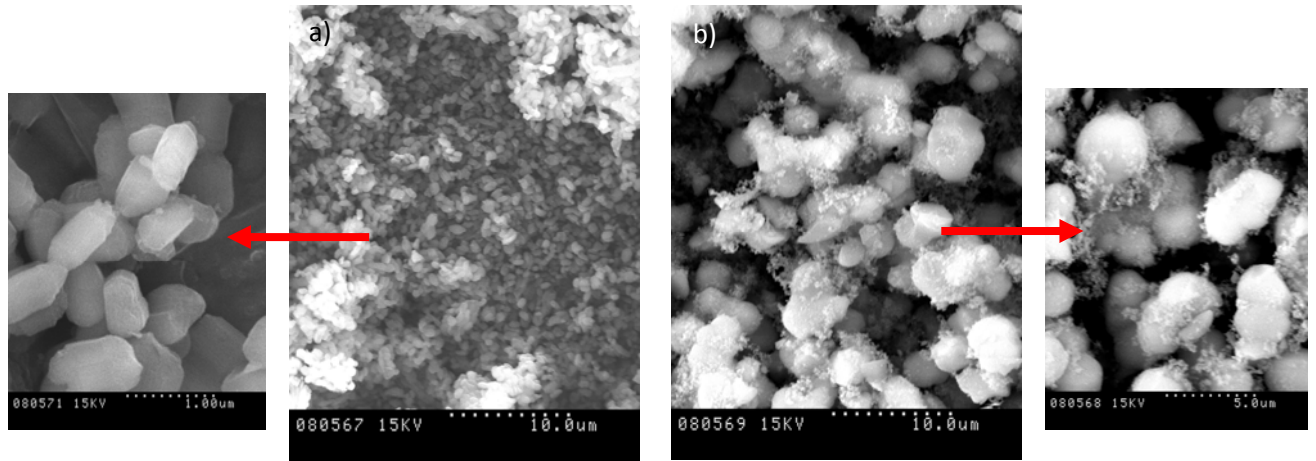


Fig.9.-Imatges de SEM dels motlles de sílice a) SBA-15 i b) SBA-16.

3.2. Calorimetria diferencial de rastreig (DSC)

La finalitat de l'aplicació d'aquesta tècnica fou la de determinar a priori la temperatura de formació de l'òxid d'indi, òxid de níquel i òxid de cobalt en el procés de calcinació un cop feta la impregnació amb el precursor. Per aquest motiu, es va enregistrar la corba DSC corresponent als precursors (nitrat d'indi pentahidratat, nitrat de níquel hexahidratat i nitrat de cobalt hexahidratat) tot escalfant des de temperatura ambient fins a 500 °C.

La figura 10 mostra la corba DSC corresponent al $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Els pics localitzats entre els 25 i els 300 °C corresponen als diferents processos de descomposició del nitrat d'indi (pèrdua de les cinc molècules d' H_2O , així com l'eliminació dels nitrats). En arribar a la temperatura de 300 °C, la descomposició del nitrat d'indi finalitza, ja que no es va observar variació en la línia base de la corba DSC, de manera que la formació de l'òxid és completa. Un comportament similar es va observar per als precursors d'òxid de cobalt i òxid de níquel.

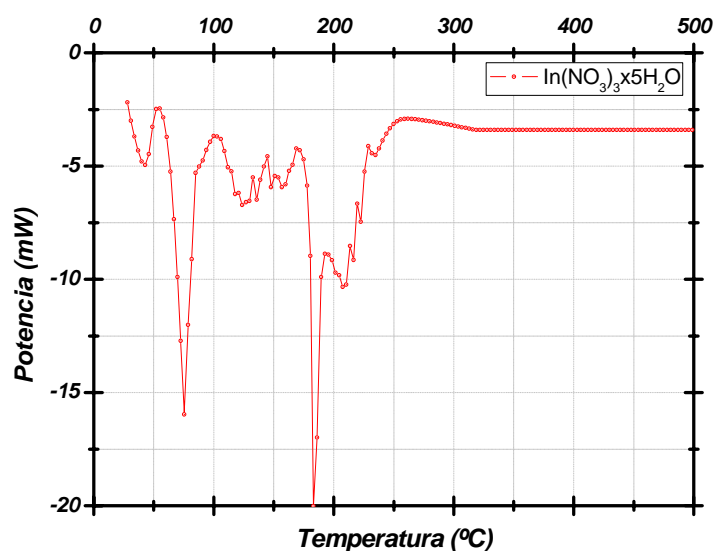


Fig.10-Corba DSC $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Tal i com es va explicar en l'apartat síntesi, es va utilitzar una temperatura de calcinació compresa entre els 350 °C i els 550 °C en funció del procediment experimental utilitzat (I i II). És evident, per tant, que en tots els casos la formació d'òxid és total. Si bé podria semblar que una temperatura de calcinació de 550 °C és excessiva, val a dir que això garanteix un rang de treball de les rèpliques a mitja temperatura, que pot ésser especialment interessant en el camp dels sensors de gasos.

3.3. Caracterització de les rèpliques

3.3.1. Difracció de rajos X

Rèpliques d'òxid d'indi

L'anàlisi dels espectres de XRD de les rèpliques d'òxid d'indi, de color groguenc pàlid, mostren l'aparició d'una única fase cristal·lina. Aquesta fase cristal·lina correspon a la de l'estructura de la bixibita (Figura 11), que pertany al sistema cúbic, més concretament al grup espacial Ia-3 amb un paràmetre de xarxa de 10,107 Å.

Es va determinar la bondat de l'ajust dels espectres experimentals a aquesta estructura a partir de l'espectre teòric obtingut per a la bixibita (ICSD-14387).

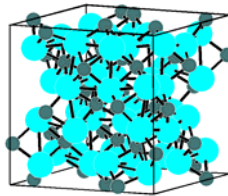
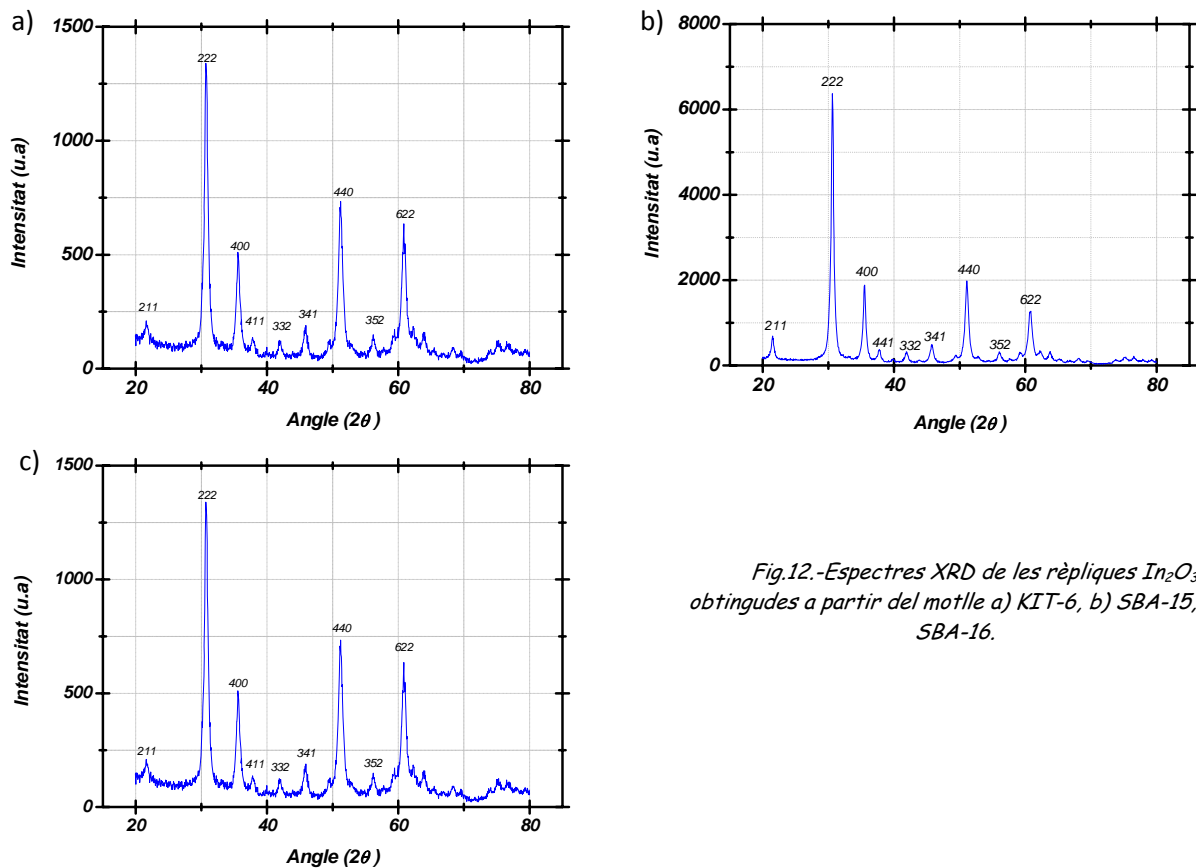


Fig.11.-Representació esquemàtica cel·la elemental de la bixibita

La figura 12 recull els espectres de XRD de les rèpliques d'òxid d'indi obtingudes a partir dels tres motlles de sílice. Pot observar-se que en tots els casos els pics són amples, la qual cosa posa de manifest el caràcter nanoestructurat de les mostres



1 de Setembre de 2008

Rèpliques d'òxid de níquel

Els resultats de les anàlisis de XRD per a les rèpliques d'òxid de níquel (NiO), de color gris clar, mostren l'aparició d'una única fase cristal·lina. A partir de l'estructura ICSD-24014, es va determinar que la fase obtinguda correspon al sistema cúbic (grup espacial Fm-3m) amb una paràmetre de xarxa de 4,168 Å.

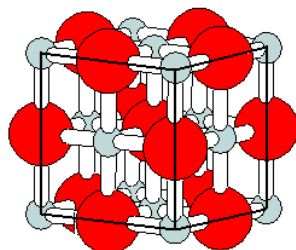


Fig.13.-Representació esquemàtica cel·la elemental NiO

La figura 14 mostra els espectres de XRD de les rèpliques d'òxid de níquel obtingudes a partir dels tres motlles de sílice. Novament l'amplada dels pics (*full width at half maximum; FWHM*), posa novament de manifest el caràcter nanoestructurat de les mostres.

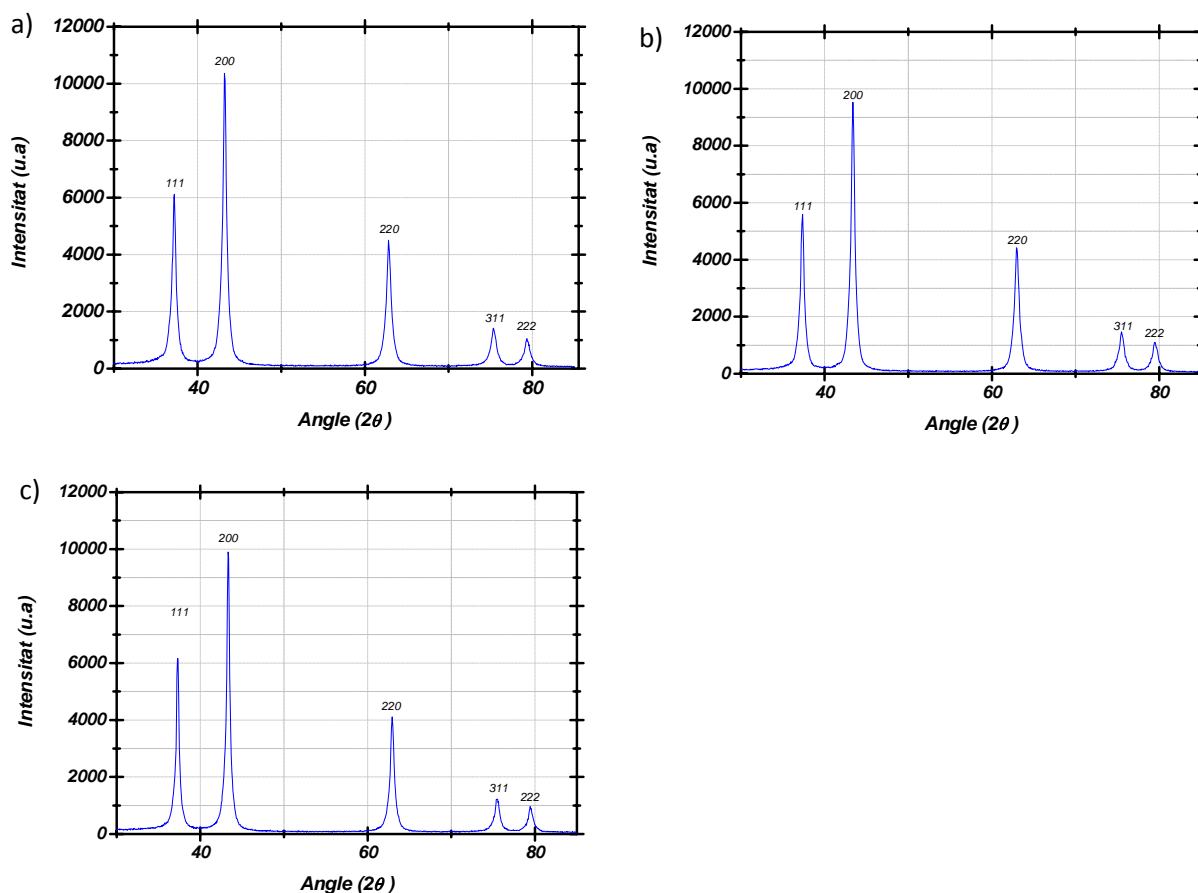


Fig.14.- Espectres XRD de les rèpliques NiO obtingudes a partir del motlle a) KIT-6, b) SBA-15, c) SBA-16.

1 de Setembre de 2008

Rèpliques òxid de cobalt

Els espectres de XRD per a les rèpliques d'òxid de cobalt mostren la formació de Co_3O_4 (pols de color negre), on els pics poden ajustar-se tenint en compte una única fase cristal·lina. La fase obtinguda correspon al sistema cúbic (ICSD-63165), essent el grup espacial $\text{Fd-}3\text{m}$ i el paràmetre de xarxa $8,085 \text{ \AA}$.

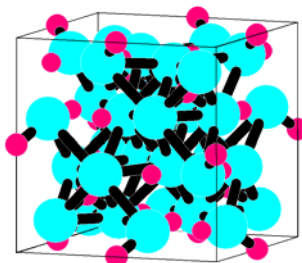


Fig.15.-Representació esquemàtica cel·la elemental Co_3O_4

La figura 16 mostra els espectres de XRD de les rèpliques de Co_3O_4 obtingudes a partir dels tres motlles de sílice.

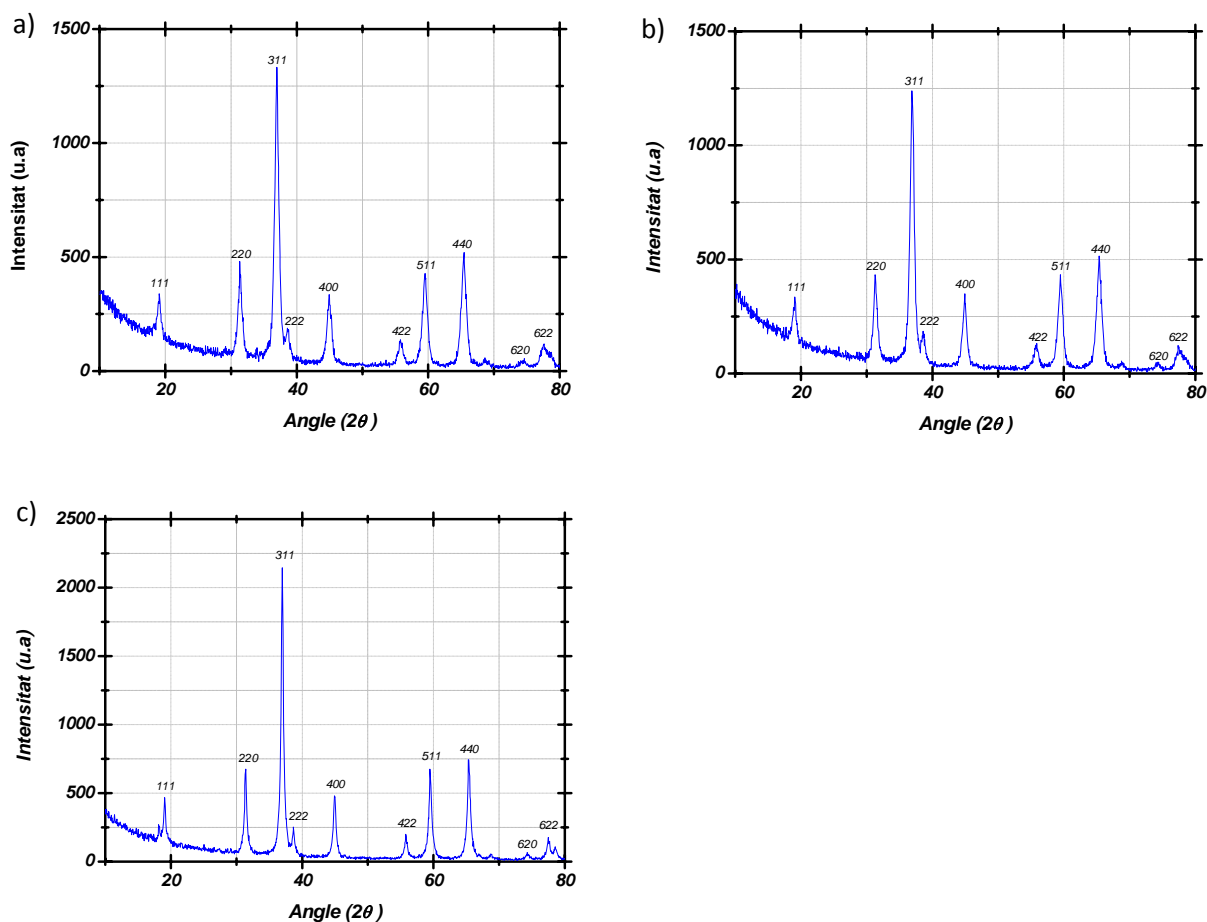


Fig.16.- Espectres XRD de les rèpliques Co_3O_4 obtingudes a partir del motlle a) KIT-6, b) SBA-15, c) SBA-16.

3.3.2. Microscopi Electronic de Transmissió

Rèpliques SBA-15

Les rèpliques In_2O_3 , NiO i Co_3O_4 obtingudes a partir del motlle SBA-15 mostren que s'ha reproduït satisfactòriament l'estructura mesopòrica ordenada del motlle en forma de nanofilaments cilíndrics de diàmetre comprès entre 7 i 8 nm i uns 200 nm de llargada (Figures 17, 18 i 19).

La difracció d'electrons de les rèpliques SBA-15 (inset esquerre de les Figures 17b i 18b) mostren els anells típics característics d'una estructura policristal·lina.

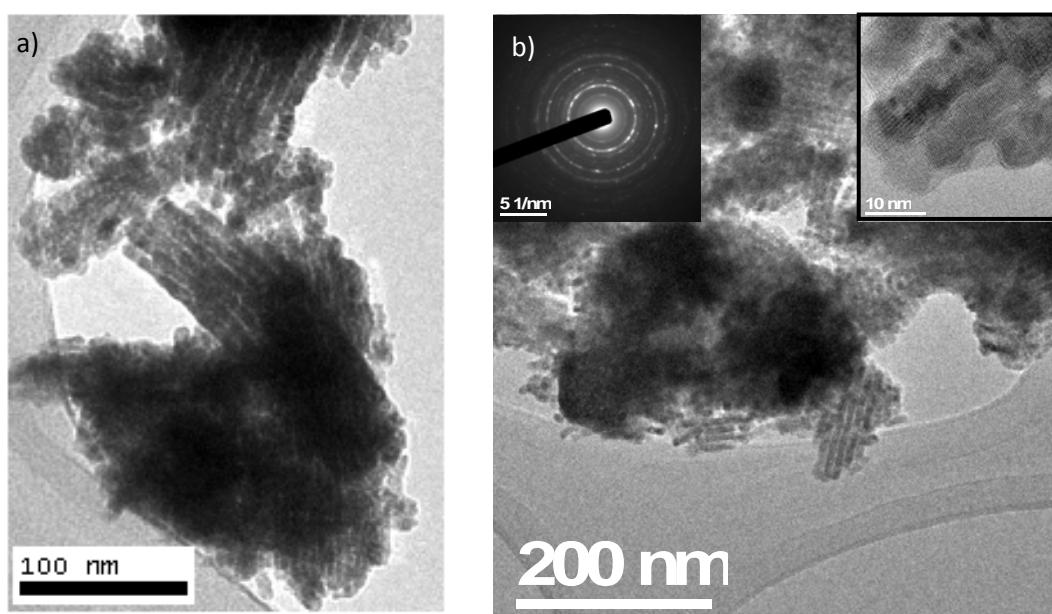


Fig.-17.- a) i b) Imatges de TEM de la rèplica d' In_2O_3 SBA-15. Inset esquerre en b) mostra la difracció d'electrons de la corresponent imatge i l'inset dret un detall dels nanofilaments.

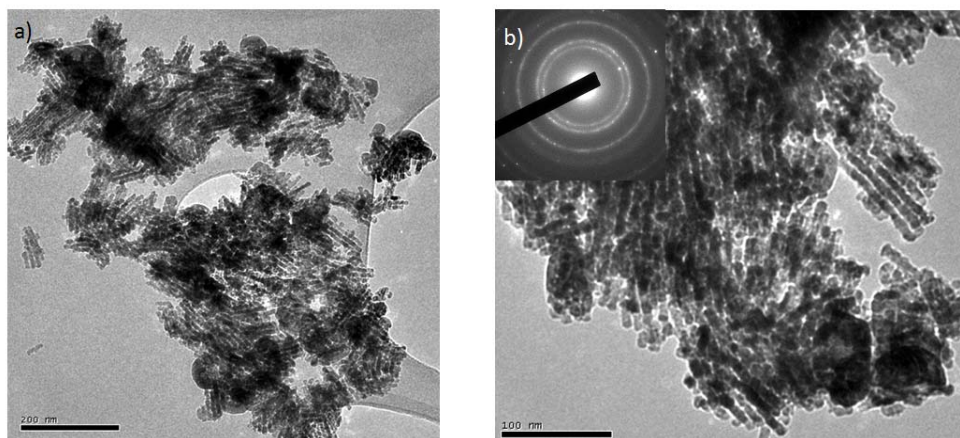


Fig.-18.- a) i b) Imatges de TEM de la rèplica de NiO SBA-15. L'inset esquerre en b) mostra la difracció d'electrons de la corresponent imatge

1 de Setembre de 2008

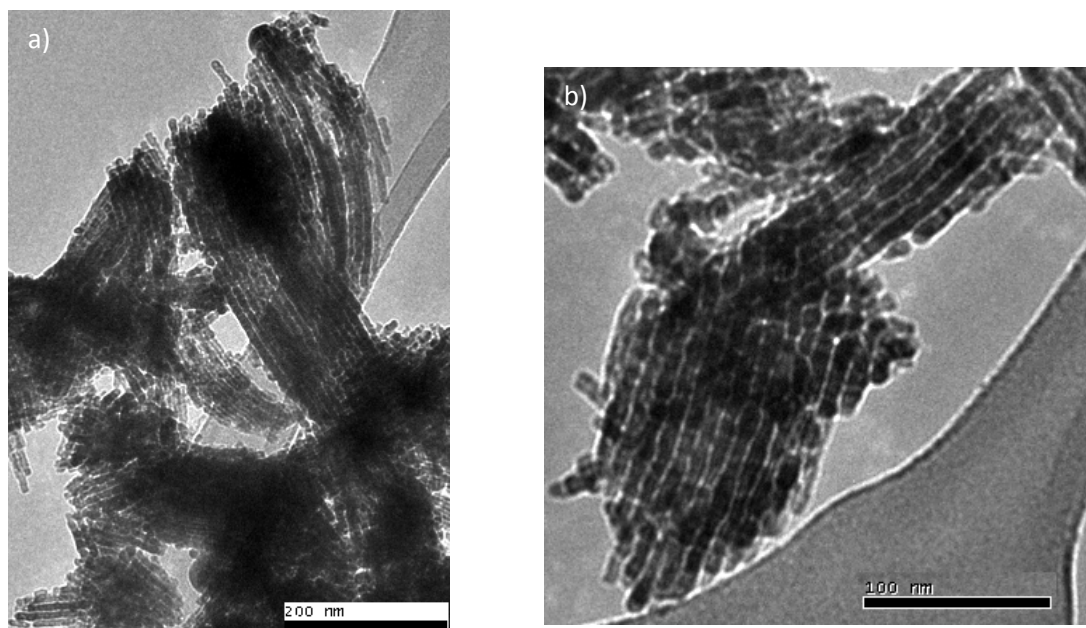


Fig.-19.- a) i b) Imatges de TEM de la rèplica Co_3O_4 . SBA-15.

Rèpliques KIT-6

Les rèpliques In_2O_3 , NiO i Co_3O_4 obtingudes a partir del motlle de sílice KIT-6 mostren que també s'ha reproduït satisfactòriament l'estructura mesopòrica ordenada del motlle. L'estructura obtinguda en aquest cas és hexagonal (Figures 20-24), essent el diàmetre de tub també d'uns 7-8 nm i la seva llargada superior als 300 nm.

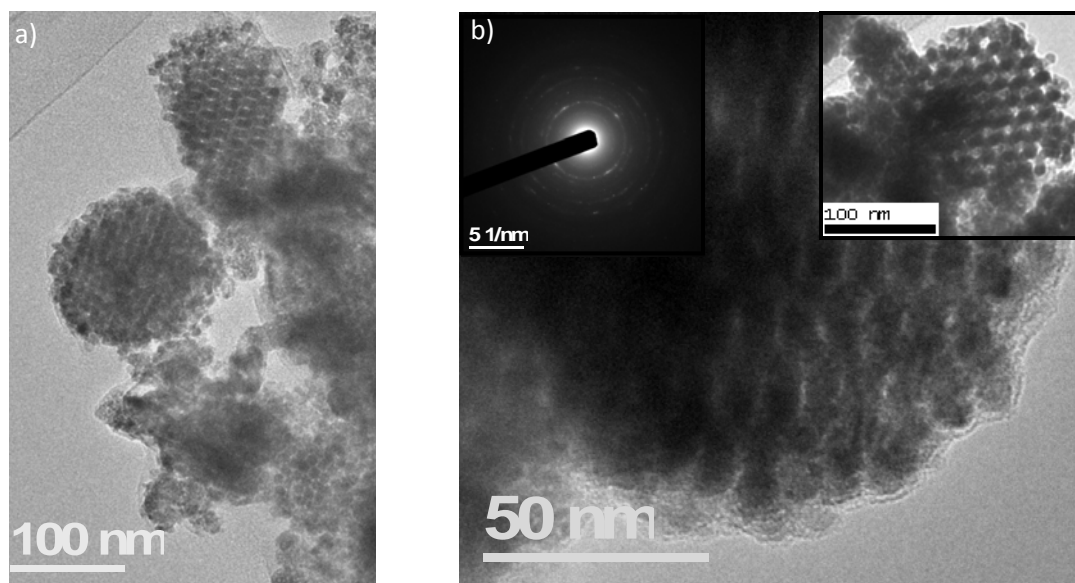


Fig.-20.- a) i b) Imatges de TEM rèplica In_2O_3 KIT-6. Inset superior esquerre en b) mostra la difracció d'electrons de la corresponent imatge i l'inset superior dret un detall de l'estructura hexagonal.

1 de Setembre de 2008

En el cas de l' In_2O_3 KIT-6, la difracció d'electrons (inset esquerre de la Figura 20b) mostra uns punts més marcats dins dels anells de difracció, indicant un ordenament molt elevat de la mostra. Analitzant una única partícula mitjançant la difracció d'electrons, es va determinar l'aparició de punts discrets, els quals són típics d'estructures monocristal·lines (Figura 21).

Aquests monocristalls mantenen perfectament l'estructura mesopòrica malgrat tenir una mida compresa entre els 200 i els 300 nm, per tant el caràcter mesoporós és de llarg abast.

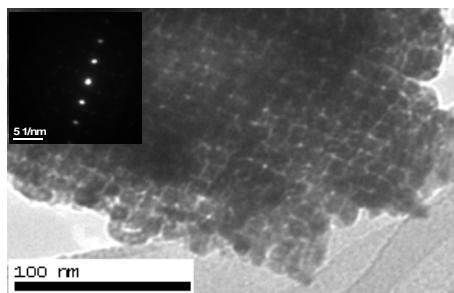


Fig.-21.- Imatge TEM i difracció d'electrons d'un monocristall d' In_2O_3 de 200 nm obtingut a partir del motlle de sílice KIT-6.

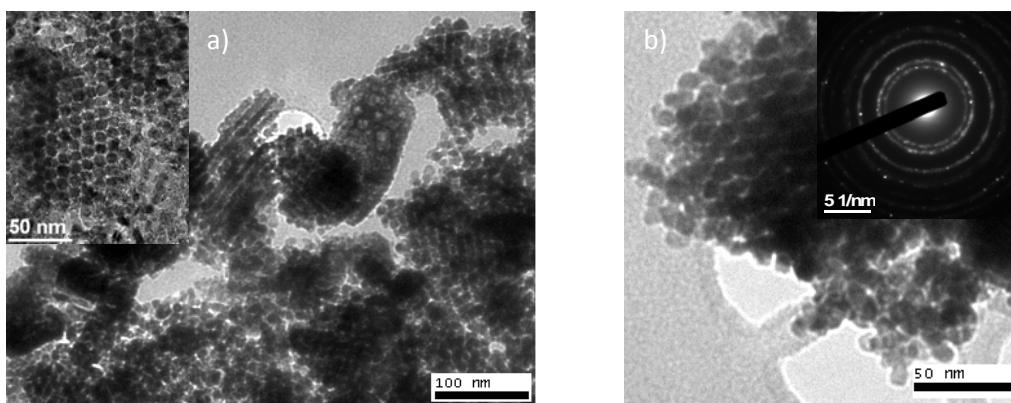


Fig.22.- a) i b) Imatges de TEM rèplica NiO KIT-6 en diferents direccions de simetria. L'inset en a) mostra un detall de l'estructura i l'inset en b) mostra la difracció electrons de la corresponent imatge.

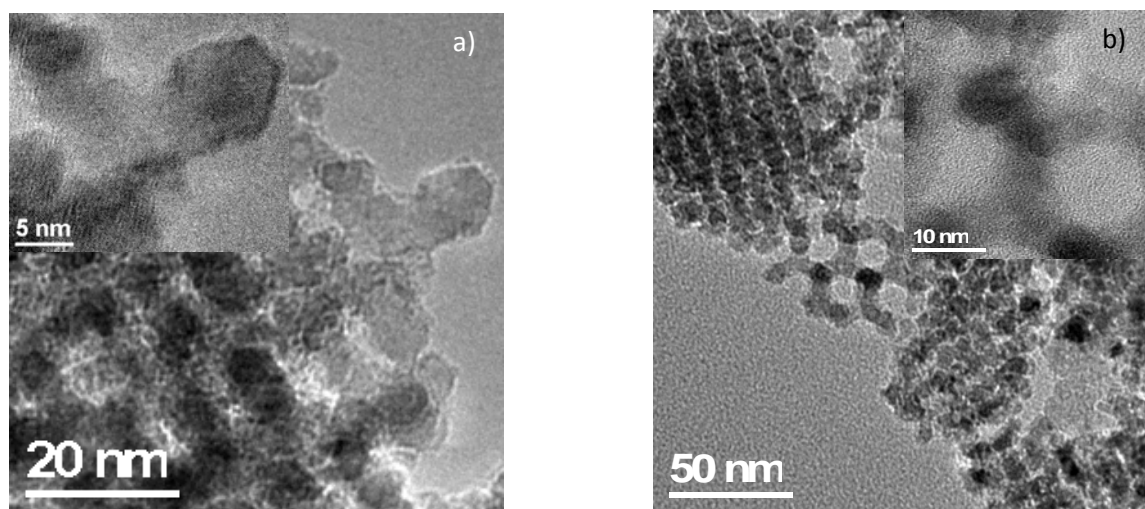


Fig.23.- a) i b) Imatges d'HRTEM rèplica NiO en diferents direccions de simetria on s'aprecia clarament l'estructura hexagonal.

1 de Setembre de 2008

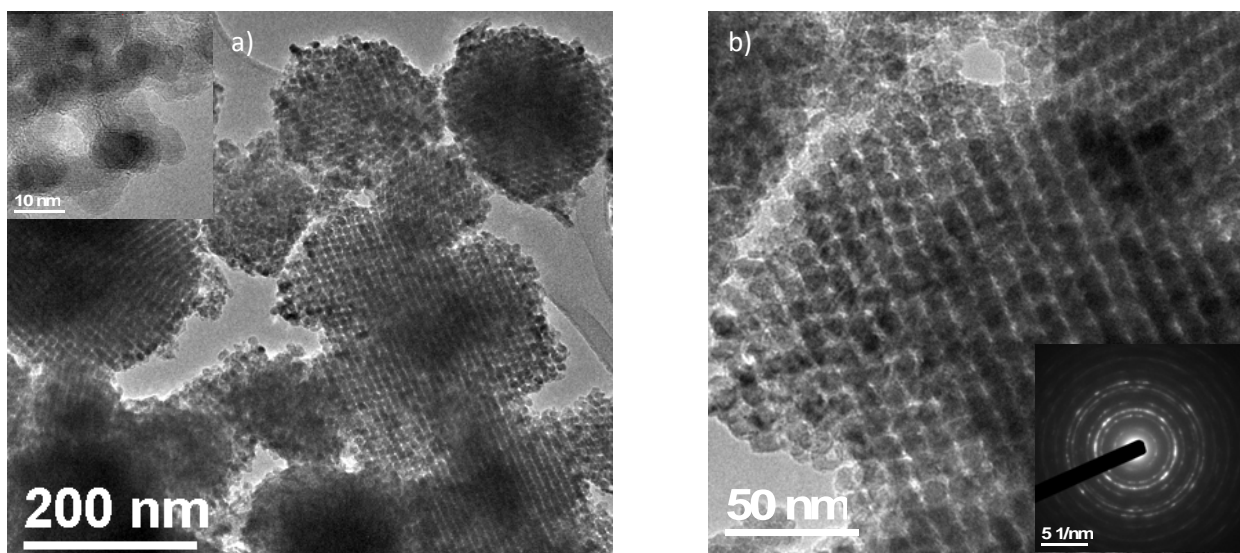


Fig.-24.- a) i b) Imatges de TEM rèplica Co_3O_4 KIT-6 en diferents direccions de simetria. L'inset en a) mostra un detall de l'estructura i l'inset en b) mostra la difracció electrons de la corresponent imatge.

Així mateix els insets de les figures 22b i 24b mostren els anells típics d'una estructura policristal·lina en la difracció d'electrons.

Rèpliques SBA-16

En la caracterització mitjançant TEM de les rèpliques In_2O_3 i NiO obtingudes a partir del motlle de sílice SBA-16 usant el procediment experimental I i II respectivament, no es va observar la formació d'una mesoestructura, rèplica del motlle, sinó que es va observar la formació de nanopartícules agrupades en petits clústers (Figures 25 i 26). Davant aquest fet, i a fi de determinar quines eren les possibles causes conduents a la manca de mesoestructura, es va decidir de no sonicar la dispersió preparada per a l'observació de la mostra al TEM, per tal d'esbrinar si els ultrasons alteraven o danyaven l'estructura de la rèplica. Tanmateix, no es van produir canvis, observant-se també la formació de nanopartícules esfèroidals no ordenades.

Tenint en compte les característiques estructurals del motlle, que és de tipus gàbia, (vegeu figura 2b), la formació de nanopartícules esfèriques pot explicar-se tenint en compte que el precursor utilitzat en la impregnació tal vegada no ha penetrat completament dins de tota l'estructura, deixant canals sense omplir, de manera que en realitzar l'atac químic per eliminar el motlle de sílice es podria produir un trencament dels canals d'unió de les partícules esfèriques. Per tant, una possible solució a aquest fet seria disminuir la velocitat d'impregnació del motlle amb el precursor, per exemple disminuint la velocitat del procés de calcinació.

1 de Setembre de 2008

La difracció d'electrons de la rèplica va mostrar els anells típics característics d'una estructura policristal·lina.

Pel que fa a la mida de les partícules, aquesta en troba en el rang dels 7-8 nm.

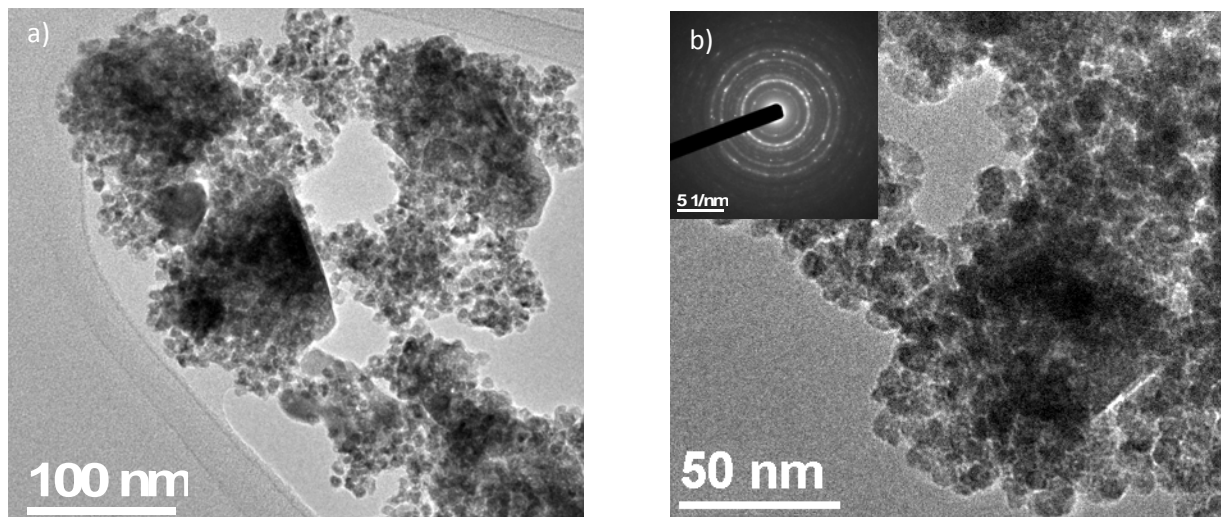


Fig.-25.- a) i b) Imatges de TEM rèplica In_2O_3 SBA-16. L'inset en b) mostra la difracció d'electrons de la imatge corresponent.

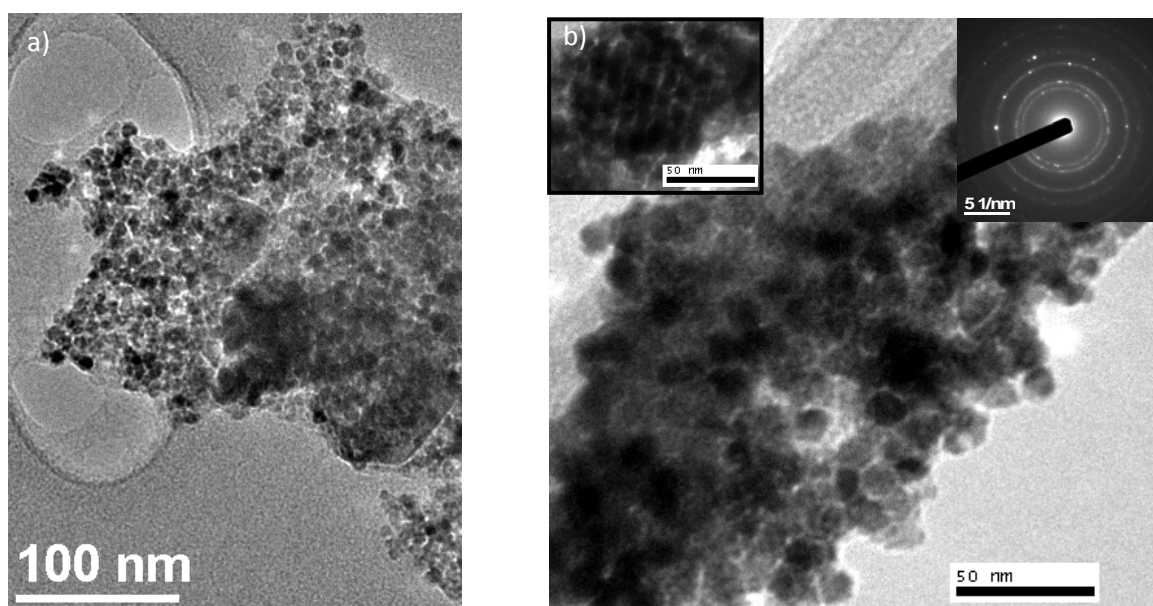


Fig.-26.- a) i b) Imatges de TEM rèplica NiO SBA-16. L'inset esquerre en b) mostra una zona on és possible apreciar un cert ordenament. L'inset dret en b) mostra la difracció d'electrons de la imatge corresponent.

1 de Setembre de 2008

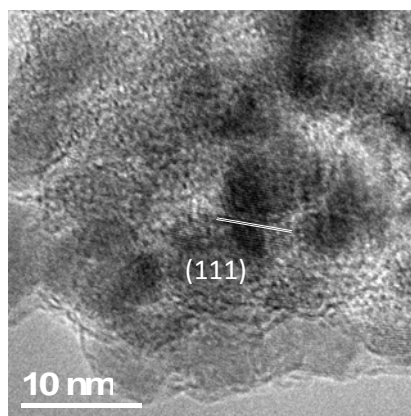


Fig.-27.- Imatge d'HRTEM rèplica NiO obtinguda a partir del motlle de sílice SBA -16

En canvi, les rèpliques de Co_3O_4 obtingudes a partir del motlle SBA-16 conserven el caràcter mesoporós del motlle, formant nanopartícules esfèriques ordenades de diàmetre comprès entre 7 i 8 nm (Figura 28).

La difracció d'electrons de la rèplica va mostrar els anells típics característics d'una estructura policristal·lina.

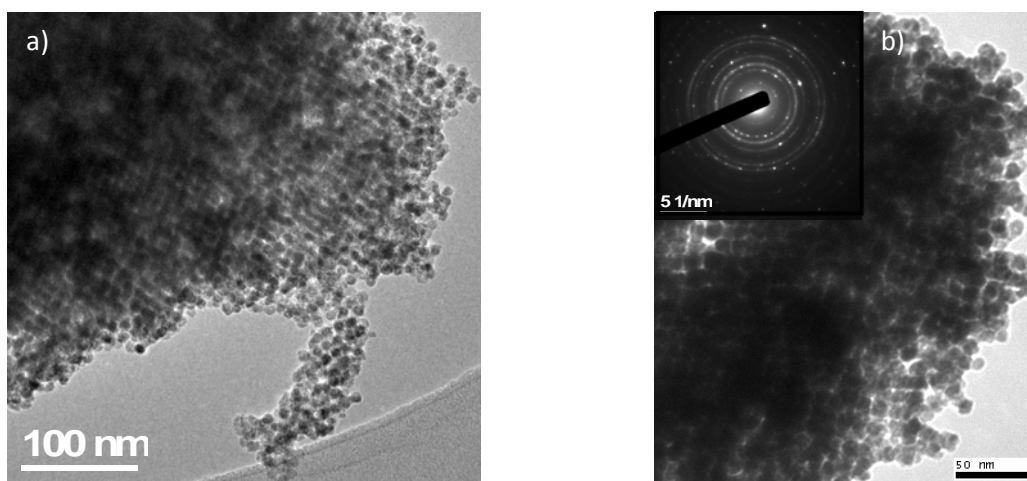


Fig.-28.- a) i b) Imatges de TEM rèplica Co_3O_4 SBA-16. L'inset en b) mostra la difracció d'electrons de la imatge corresponent

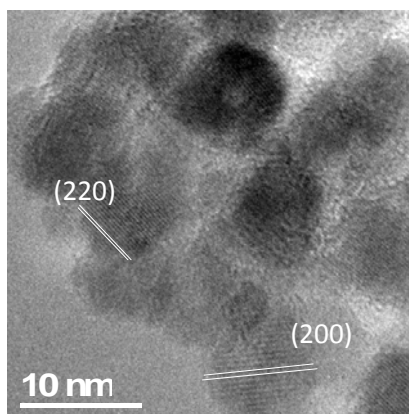


Fig.-29.- Imatge d'HRTEM rèplica Co_3O_4 obtinguda a partir del motlle de sílice SBA -16

3.3.2. EDX

Les rèpliques dels motlles de sílice KIT-6, SBA-15 i SBA-16 van ser sotmeses a una anàlisi d'EDX durant la seva observació per TEM (Figures 30 i 31).

Rèpliques d'òxid d'indi

D'una forma semi-quantitativa, s'ha establert que entre el 85 i el 90 % en pes és indi. L'anàlisi d'EDX també va posar de manifest la presència de petites quantitats de coure, crom, silici, potassi i clor (vegeu figura 30). Els dos primers són atribuïbles a la reixeta i al portamostres utilitzats per a les observacions al TEM. La presència de potassi és atribuïble a l'aigua emprada per netejar les mostres després de l'atac químic, ja que aquesta era destil·lada però no desionitzada.

El més important, però, és que la presència de silici és mínima (en cap cas superior al 2% en pes), la qual cosa demostra que el motlle va ser eliminat de forma efectiva durant l'atac químic realitzat per alliberar les rèpliques. A més, cal tenir en compte que la presència de silici pot ser fins i tot deguda a la mateixa reixeta de TEM.

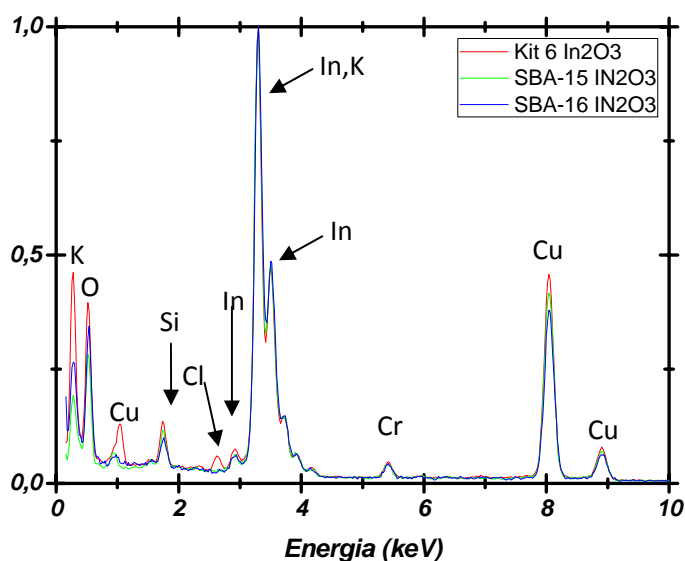


Fig.30.-Espectres EDX de les rèpliques d' In_2O_3 obtingudes a partir dels motlles de sílice KIT-6, SBA-15 i SBA-16.

Rèpliques d'òxid de níquel i òxid de cobalt

S'ha establert que entre el 83 i el 89 % en pes és cobalt i níquel (figura 31). La presència de coure és també atribuïble a la reixeta utilitzada per a les observacions al TEM.

El més important, però, és destacar que, de la mateixa manera que per a l'òxid d'indi, la presència de silici és mínima, la qual cosa demostra que el motlle va ser eliminat de forma efectiva durant

1 de Setembre de 2008

l'atac químic realitzat per alliberar les rèpliques. En qualsevol cas, per tal de determinar de forma quantitativa la presència de silici, caldria utilitzar una tècnica més apropiada, com ara l'espectrometria de plasma acoblat inductivament (ICP).

Cal destacar també l'absència d'impureses de potassi, ja que en aquest cas es va fer servir etanol i no aigua destil·lada per netejar els mostres.

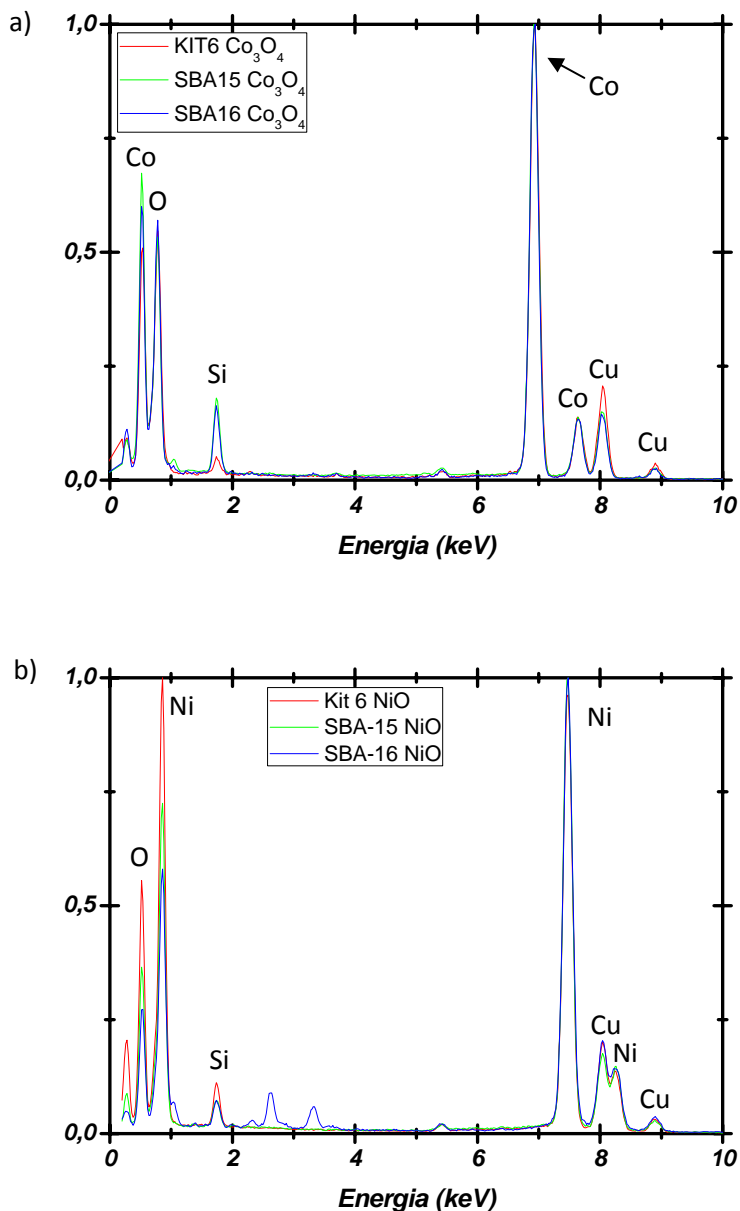


Fig.31.-Espectres EDX de les rèpliques dels motlles de sílice KIT-6, SBA-15 i SBA-16. a) Co₃O₄ b) NiO

1 de Setembre de 2008

3.3.3. BET

Es va escollir una de les mostres d' In_2O_3 (la rèplica del motlle de sílice KIT-6) i una de les mostres de NiO (la rèplica del motlle SBA-15) per sotmetre-la a una caracterització BET. Les figures 32 i 33 mostren que les isoterms obtingudes són de tipus IV, la qual cosa és novament indicatiu del caràcter mesoporós de la mostra. Els insets de les figures mostren que existeix histèresi (les corbes d'adsorció i desorció no són idèntiques).

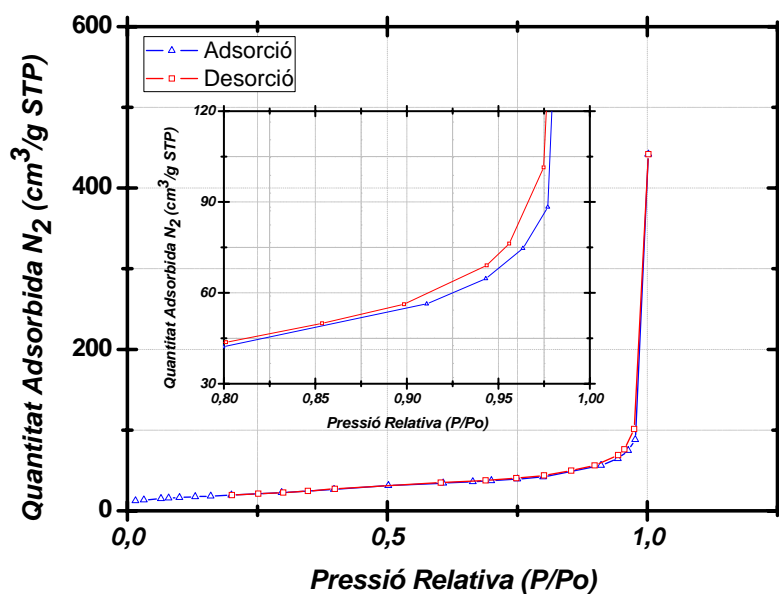


Fig.32.-Isoterma rèplica d'òxid d'indi del motlle KIT-6

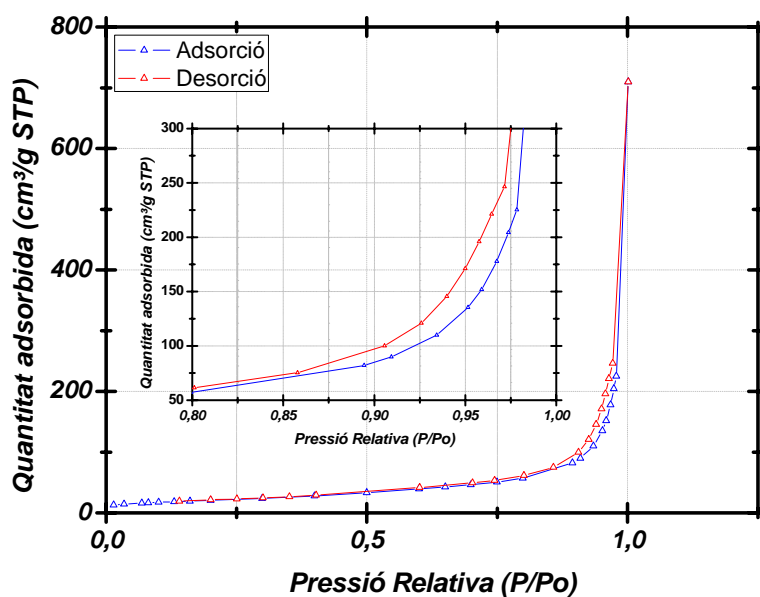


Fig.33.-Isoterma rèplica d'òxid de níquel del motlle SBA-15

1 de Setembre de 2008

L'àrea superficial de la mostra d'òxid d'indi és de $69,2 \text{ m}^2/\text{g}$, que és de l'ordre dels valors que poden trobar-se a la literatura per a materials mesopòrics i el diàmetre de porus és de $6,28 \text{ nm}$, que és concordant amb els valors de les parets del motlle estimats mitjançant TEM.

Per la seva banda, l'àrea superficial de la mostra d'òxid de níquel és de $74,0 \text{ m}^2/\text{g}$, i el diàmetre de porus és de $13,83 \text{ nm}$, que també és concordant amb els valors estimats de les parets del motlle.

1 de Setembre de 2008

3.3.-Òxids mixtes

S'han preparat tres rèpliques d'òxids mixtes sobre el motlle KIT-6 emprant el procediment experimental I amb els percentatges en pes que es detallen a continuació:

- Mostra 1: 50%Ni 50%Co
- Mostra 2: 75%Ni 25%Co
- Mostra 3: 25%Ni 75%Co

S'ha observat com a mesura que augmenta el percentatge de nitrat de cobalt disminueix la qualitat i quantitat de les rèpliques sintetitzades (veure figures 34,35 i 36).

Tanmateix els insets superiors de les figures 34b, 35b i 36b mostren la difracció típica d'anells d'una estructura policristalina.

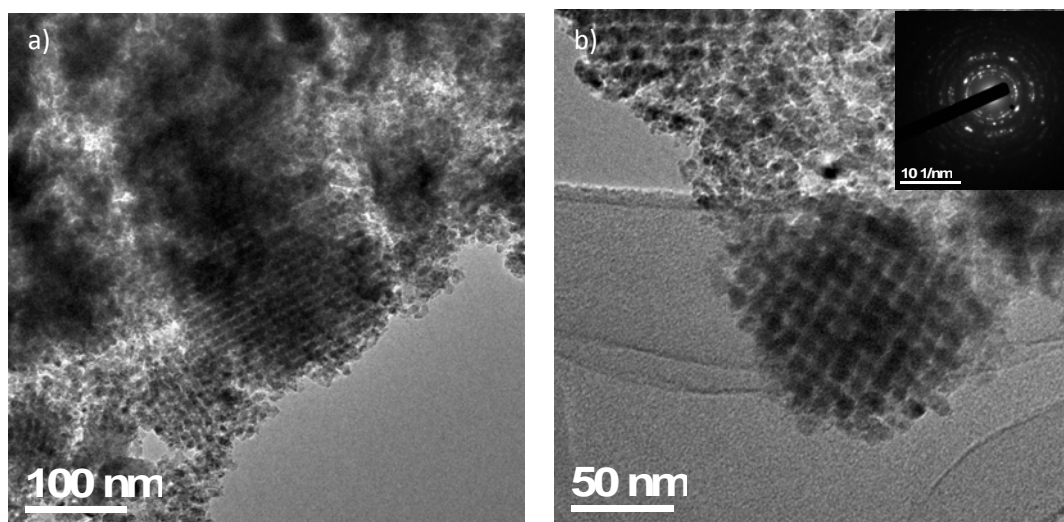


Fig.-34.- a) i b) Imatges de TEM rèplica Mostra 1 KIT-6. L'inset en b) mostra la difracció d'electrons de la imatge corresponent

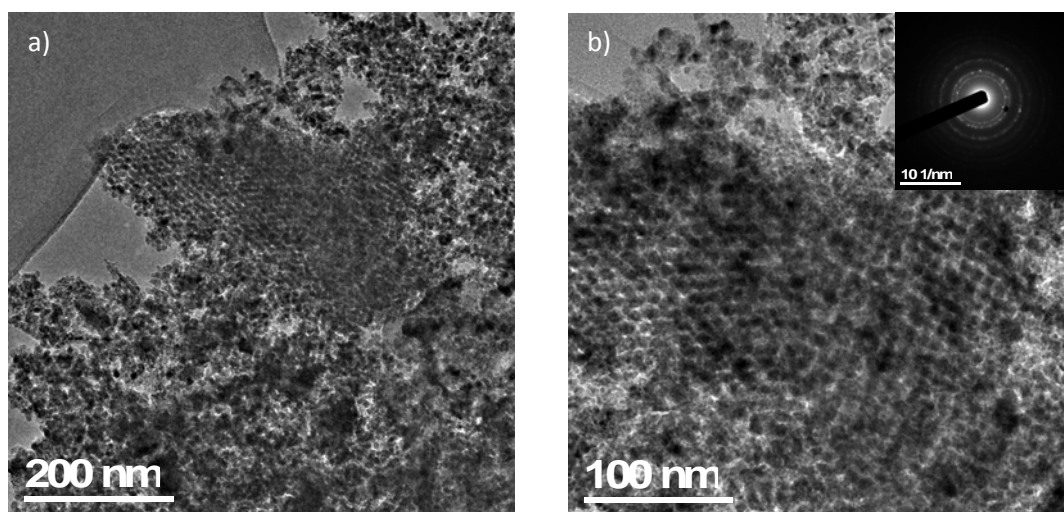


Fig.-35.- a) i b) Imatges de TEM rèplica Mostra 2 KIT-6. L'inset en b) mostra la difracció d'electrons de la imatge corresponent

1 de Setembre de 2008

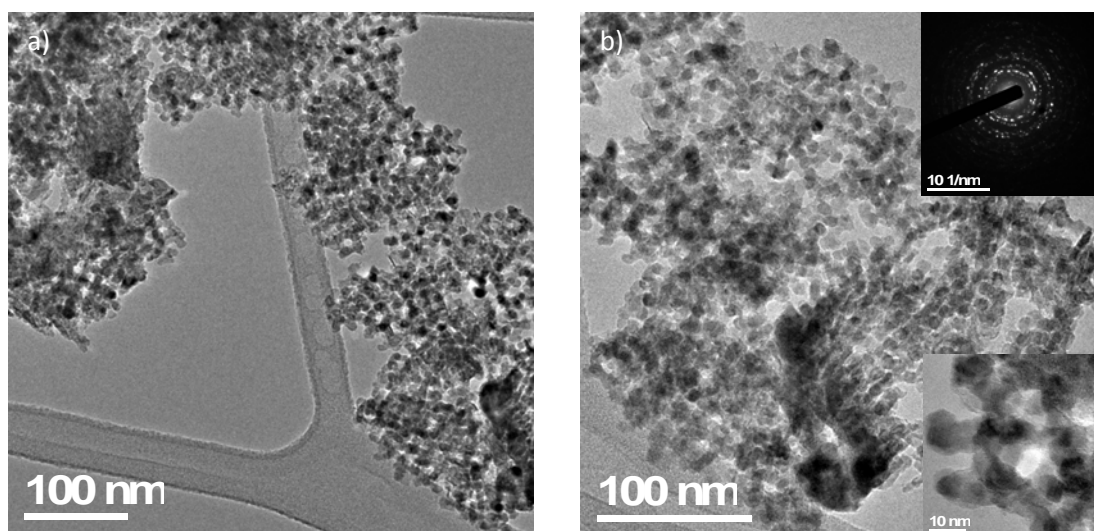


Fig.-36.- a) i b) Imatges de TEM rèplica Mostra 3 KIT-6. L'inset superior en b) mostra la difracció d'electrons de la imatge corresponent i l'inset inferior en b) mostra un detall de l'estructura

Les rèpliques dels òxids mixtes sintetitzats van ser sotmeses a un anàlisi d'EDX mitjançant el microscopi HRTEM (veure figura 37). L'anàlisi mostra com es mantenen els percentatges de la mescla realitzada al laboratori.

Tanmateix el percentatge en pes de silici es inferior a la resolució de l'aparell (<2%)

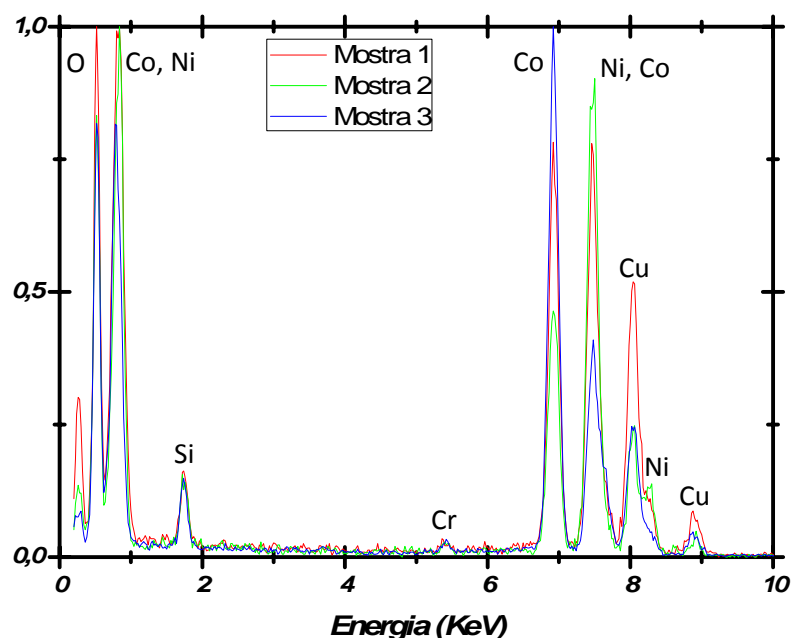


Fig.31.-Espectres EDX de les rèpliques d'òxids mixtes del motlle de sílice KIT-6

1 de Setembre de 2008

4. COST DEL PROJECTE

A continuació es detallen les partides necessàries per l'obtenció i la caracterització d'una mostra:

Partida 1.-Obtenció de la rèplica

Nº		Concepte	Unitats	Cost unitari (€)	Cost total (€)
1.1		Impregnació procediment I			
	1.1.1	Motlle (gr.)	0,150	12,75	12,75
	1.1.2	Nitrat $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (gr.)	0,612	5,33	5,33
	1.1.3	Material fungible (Ut.)	1	0,75	0,75
	1.1.4	Tècnic especialitzat (h.)	1	20	20
					38,83
Observacions: Cost 10gr. $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 99,99% : 87,20€ El material fungible inclou: pipetes, paper, guants, etc...					

Nº		Concepte	Unitats	Cost unitari (€)	Cost total (€)
1.2		Impregnació procediment II			
	1.2.1	Motlle (gr.)	0,150	12,75	12,75
	1.2.2	Nitrat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (gr.)	0,297	0,83	0,83
	1.2.3	Material fungible (Ut.)	1	0,75	0,75
	1.2.4	Tècnic especialitzat (h.)	1	20	20
					34,33
Observacions: Cost 10gr. $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 99,99% : 87,20€, Cost 20gr. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 99,99% : 55,50€, Cost 10gr. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 99,99% : 108,70€. El material fungible inclou: pipetes, paper, guants, etc...					

Nº		Concepte	Unitats	Cost unitari (€)	Cost total (€)
1.3		Impregnació procediment II			
	1.3.1	Motlle (gr.)	0,150	12,75	12,75
	1.3.2	Nitrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (gr.)	0,297	3,22	3,22
	1.3.3	Material fungible (Ut.)	1	0,75	0,75
	1.3.4	Tècnic especialitzat (h.)	1	20	20
					36,72
Observacions: Cost 10gr. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 99,99% : 108,70€. El material fungible inclou: pipetes, paper, guants, etc...					

		Concepte	Unitats	Cost unitari (€)	Cost total (€)
1.4		Procés Calcinació			
	1.4.1	Calcinació (h.)	4	0,12	0,50
	1.4.2	Tècnic especialitzat (h.)	0,50	20	10
					10,50
Observacions: El material fungible inclou: pipetes, paper, guants, etc...					

1 de Setembre de 2008

		Concepte	Unitats	Cost unitari (€)	Cost total (€)
1.5		Procés Neteja			
	1.5.1	Material fungible (Ut.)	1	1,75	1,75
	1.5.2	Hidròxid de sodi (gr.)	8	0,031	0,25
	1.5.3	Agitador tèrmic (h.)	24	0,12	1,44
	1.5.4	Centrifugació (h.)	2	0,12	0,24
	1.5.5	Dessecador (h.)	0,18	0,12	0,017
	1.5.6	Tècnic especialitzat(h.)	4	20	80
					83,69
Observacions: El material fungible inclou: pipetes, paper, guants, etc...					

Partida 2. -Caracterització

Nº		Concepte	Unitats	Cost unitari (€)	Cost total (€)
2.1		Caracterització Nitrat (DSC)			
	2.1.1	Nitrat	0,005	0,04	0,04
	2.1.2	Material fungible	1	0,56	0,56
	2.1.3	Tècnic especialitzat	2	20	40
	2.2.4	DSC	2	10	20
					60,6
Observacions: El material fungible inclou: pipetes, paper, guants, etc...					

Nº		Concepte	Unitats	Cost unitari (€)	Cost total (€)
2.2		Microscopi de rastreig			
	2.2.1	Material fungible	1	3.15	3.15
	2.2.2	Sputtering	1	2	2
	2.2.3	Tècnic especialitzat	1	20	20
	2.2.4	SEM	1	12	12
					37.15
Observacions: El material fungible inclou el paper de neteja, etanol, suport d'alumini, etc...Preu del SEM per usuaris de la universitat autònoma de Barcelona					

Nº		Concepte	Unitats	Cost unitari (€)	Cost total (€)
2.3		Microscopi de transmissió			
	2.3.1	Material fungible	1	0,92	0,92
	2.3.2	Tècnic especialitzat	1	20	20
	2.3.3	TEM	1	18	18
					38,92
Observacions: El material fungible inclou el paper de neteja, etanol, reixetes Lacey carbon, micropipetes, etc... Preu del TEM per usuaris de la universitat autònoma de Barcelona					

1 de Setembre de 2008

Nº		Concepte	Unitats	Cost unitari (€)	Cost total (€)
2.4		Rajos X			
	2.4.1	Material fungible	1	0,05	0,05
	2.4.2	Tècnic especialitzat	1	20	20
	2.4.3	Anàlisis XRD	2	15	30
					50,05
Observacions: El material fungible inclou el paper de neteja, etanol. Preu del XRD per usuaris de la universitat autònoma de Barcelona					

Nº		Concepte	Unitats	Cost unitari (€)	Cost total (€)
2.5		Caracterització BET			
	2.5.2	Tècnic especialitzat	1	20	20
	2.5.3	BET	1	100	100
					120
Observacions: El material fungible inclou el paper de neteja, etanol. Preu del BET per usuaris de la universitat autònoma de Barcelona.					

Finalment el cost total del projecte es pot veure a la taula següent:

Nº	Concepte	Unitats	Cost unitari (€)	Cost total (€)
1.1	Impregnació procediment I	3	38,83	116,49
1.2	Impregnació procediment II	3	34,33	102,99
1.3	Impregnació procediment II	3	36,72	110,16
1.4	Procés de calcinació	9	10,50	95,5
1.5	Procés de neteja	9	83,69	753,21
2.1	Caracterització nitrats	3	60,6	181,8
2.2	Microscopi de rastreig	3	37,15	111,45
2.3	Microscopi de transmissió	9	38,92	350,28
2.4	Difracció de Rajos X	9	50,05	450,45
2.5	Caracterització BET	2	120	240
2.6	Costs de direcció	50	26,44	1322
				3834,33

5. CONCLUSIONS

S'ha aconseguit sintetitzar amb èxit In_2O_3 , NiO i Co_3O_4 mesopòrics mitjançant el mètode de *nanocasting* a partir dels motlles de sílice SBA-15 i KIT-6 i utilitzant dos procediments experimentals diferents. Les rèpliques obtingudes conserven perfectament la mesoporositat del motlle, ja que les imatges de TEM mostren l'estructura periòdica de porus, que és de llarg abast. La rèplica de SBA-15 està formada per nanofilaments d'uns 7-8 nm de diàmetre, mentre que la rèplica de KIT-6 presenta una estructura hexagonal.

En canvi, emprant com a motlle la sílice SBA-16, de tipus gàbia, s'obtenen partícules agrupades en petites clústers d' In_2O_3 i de NiO , de manera que no es conserva el caràcter mesoporós. De totes maneres, les partícules presenten un diàmetre uniforme (al voltant de 8 nm), la qual cosa fa que el mètode de *nanocasting* també pugui ser útil en el cas que hom pretengui sintetitzar nanopartícules de mida controlada. Pel que fa a la rèplica de Co_3O_4 emprant aquest motlle s'ha observat com es conserva perfectament el caràcter mesopòric.

L'anàlisi DSC mostra que les temperatures de calcinació utilitzades durant la síntesi (entre 350 i 550°C) són adequades, ja que a partir de 300°C la formació de l'òxid és completa. A més, l'eliminació del motlle durant l'etapa d'atac químic per alliberar les rèpliques és reeixida, ja que si bé es detecta silici per EDX, la quantitat és molt baixa (inferior a un 2% en pes). Les impureses de potassi i clor detectades per al In_2O_3 provenen de l'aigua destil·lada utilitzada per netejar el material.

Totes les rèpliques d' In_2O_3 , NiO i Co_3O_4 presenten una estructura cúbica (grups espacials Ia-3, Fm-3m, Fd-3m respectivament). No s'han observat altres fases. L'amplada dels pics de difracció demostra que el material està format per cristalls de mida nanomètrica.

Finalment, s'ha vist que l'anàlisi BET és una tècnica útil per corroborar la naturalesa mesopòrica d'un material. Per a la rèplica d' In_2O_3 KIT-6 i la rèplica NiO SBA-15, s'han obtingut isoterms de tipus IV i un valor de l'àrea específica elevat, de l'ordre dels que poden trobar-se a la bibliografia per a aquest tipus de materials.

REFERÈNCIES

-
- ¹McCusker L.B, Liebau F., *Pure Appl Chem*, 73 (2001) 381-394
- ²Schmidt I., Madsen C., Jacobsen C.J.H., *Inorg. Chem.* 39 (2000) 2279 - 2283
- ³Zhao X.S., Lu M.G.Q, Song C., *J. Molec catal. A:Chem*,191 (2003) 67-74
- ⁴Deng W., Bodart P., Pruski M., Shanks B.H., *Micropor. Mesopor. Mater.* 52 (2002) 169-177
- ⁵Rossinyol E., Prim A., Pellicer E., Arbiol J., Hernández-Ramírez F., Peiró F., Cornet A., Morante JR., Solovyov LA., Tian B., Bo T., Zhao D., *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1801-1806
- ⁶Ryoo R., Joo S.H., Jun S., *J Phys Chem B*, 103 (1999) 7743-7746
- ⁷Krik M., Celer EB., Jaroniec M. *Chem Mater.* 16 (2004) 698-707
- ⁸Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D., *Science* 279 (1998) 548-552
- ⁹Tiemann M., *Chem. Mater.* 20 (2008) 961-971
- ¹⁰Chang S.-C., Huang M.H., *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 2304-2307
- ¹¹Prim A., Pellicer E., Rossinyol E., Peiro F., Cornet A., Morante J.R., *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 2957-2963
- ¹²Wang Y.-G., Xia Y.-Y., *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3223-3227.
- ¹³Yue W., Zhou W., *J.Mater. Chem.* 17 (2007) 4947-4952
- ¹⁴Knoll M., *Z. Tech. Phys.* (1935) 16-467
- ¹⁵von Ardenne M., *Z. Tehc. Phys.* (1938) 109-553
- ¹⁶von Ardenne M., *Z. Tehc. Phys.* (1938) 19-407
- ¹⁷Goldstein JI.: Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, (Plenum Press, New York,1981)
- ¹⁸Amelinckx S.: Electron Diffraction and Transmissió Electron Microscope, Materials Science and Technology-A comprehensive treatment (VCH,Weinheim, 1992, Edited by: Cahn RW., Haasen P., Kramer EJ.).
- ¹⁹Friedrich W., Knipping P., Lau M.V., *Ann. Phys.* (1912) 41-971
- ²⁰Bragg WL., *Proc. Camb. Phil. Soc.* (1912) 17-43
- ²¹Klug HP., Alexander LE., X-Ray Diffraction Procedures (Wiley, New York, 1974)
- ²²Cullity BD., Elements of X-Ray Diffraction, (Addison-Wesley Publishing Company Inc., Boston 1978)
- ²³Keijser TH. Landford JI., Mittemeijer EJ., Vogels ABP. *J Appl Cryst* (1982) 15-308
- ²⁴Scherrer P., *Gött. Nachr.* (1918) 2-98
- ²⁵<http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de/>

1 de Setembre de 2008

²⁶ Brunauer S., Deming, L.S., Deming, W.E. and Teller, E.; J. Amer. Chem. Soc., (1940) 62-1723

²⁷ Brunauer S., Emmett, P.H. and Teller, E.; J. Amer. Chem. Soc., (1938) 60-809

²⁸ Dean JA., The analytical Chemistry Handbook.(McGraw Hill Publishing Company Inc.,New York 1995) 15.1-15.5.

²⁹ Pungor E.,A practical Guide to instrumental Analysis, (Boca raton, Florida 1995) 181-191

³⁰ Skoog Douglas A., Holler FJ., Nieman, T., Principles of instrumental analysis (Fifth Edition, New York 1998) 905-908

Moisés Cabo Sanz

RESUM

S'ha sintetitzat pel mètode de *nanocasting* pols nanomètrica d' In_2O_3 , NiO i Co_3O_4 utilitzant diferents mesoestructures de sílice (SBA-16, SBA-15 i KIT-6) com a motlle rígid. Les rèpliques obtingudes s'han caracteritzat amb les tècniques de difracció de rajos X, microscòpia electrònica de rastreig, microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució i BET.

L'òxid d'indi, l'òxid de níquel i l'òxid de cobalt obtinguts a partir de la sílice SBA-15 i KIT-6 conserven perfectament l'estructura mesopòrica del motlle, amb valors del diàmetre de porus al voltant dels 7-8 nm. Les rèpliques del motlle SBA-15 estan formades per nanofilaments llargs, mentre que les rèpliques de KIT-6 presenten una estructura hexagonal. A partir del motlle de tipus gàbia (SBA-16), si bé el Co_3O_4 obtingut és mesopòric, en els altres dos casos (In_2O_3 i NiO) no s'ha observat ordenament.

Per a les rèpliques In_2O_3 KIT-6 i NiO SBA-15, la caracterització mitjançant BET ha permès corroborar el caràcter mesoestructurat de les mostres.

ABSTRACT

In_2O_3 , NiO and Co_3O_4 nanopowders were synthesized by the nanocasting method using different silica mesostructures (SBA-16, SBA-15 and KIT-6) as hard templates. The replicas were characterized by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, high-resolution transmission electron microscopy and BET.

The SBA-15 and KIT-6 templated oxides retained the mesoporous structure provided by the template, with pore diameters around 7-8 nm. The SBA-15 replicas were composed of large nanowires, while the KIT-6 replicas displayed a hexagonal structure. On the other hand, though mesoporous Co_3O_4 powder was achieved by using the cage-like template (SBA-16), no ordering was observed for In_2O_3 and NiO.

For the BET characterization, In_2O_3 KIT-6 and NiO SBA-15 samples were chosen as a case study, confirming the mesoporous nature of the powders.