

Síntesis mediante la técnica solvotermal de partículas nanoestructuradas de WO_3 dopadas con S

Guzmán Barba Tonantzi*, Estrada Flores Miriam, Rojas Valencia Oscar Guadalupe
Manríquez Ramírez María Elena, Reza San Germán Carmen Magdalena

Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Departamento de Ingeniería Química Industrial. Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Edificio Z-5, 2do. piso, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07330, México.

*Autor para correspondencia: tonantzi.gub@gmail.com

Recibido:

04/agosto/2019

Aceptado:

29/agosto/2019

Palabras clave:

Nanopartículas, solvotermal, óxido de tungsteno

Keywords:

Nanoparticles, solvothermal, tungsten oxide

RESUMEN

En este trabajo, se realizó la síntesis por medio de la técnica de solvotermal para encontrar partículas nanoestructuradas de tungsteno-azufre-oxígeno y la caracterización se llevó a cabo por las técnicas de: Microscopia Electrónica de Barrido (SEM y EDAX) con mapeo de elementos para conocer la morfología y composición de los materiales sintetizados. En este trabajo también se presenta el estudio de la capacitancia del WO_3 -S donde se ve reflejado el rendimiento eléctrico respecto al WO_3 , ya que, al ser dopado el óxido de tungsteno con azufre, se modifican las propiedades ópticas y semiconductoras del compuesto, los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan con la variación de la propiedad analizada.

ABSTRACT

In this work, the synthesis was performed by means of the solvothermal technique to find nanostructured particles of tungsten-sulfur-oxygen and the characterization of a strand by the techniques of: Scanning Electron Microscopy (SEM and EDAX) with Element Mapping know the morphology and composition of the synthesized materials. In this work also presents the study of the capacitance of WO_3 -S where the electrical performance is reflected with respect to WO_3 , since when the tungsten oxide is doped with sulfur, the optical and semiconductor properties of the compound are modified, the results get in this work agree with the variation of the analyzed property.

Introducción

La nanociencia es la progresión natural de la ciencia que explora la naturaleza de la materia entre átomos y moléculas (Ramsden, 2009).

Uno de los objetivos centrales de la nanociencia es crear o construir pequeñas estructuras para el diseño de materiales avanzados, nanodispositivos de alto rendimiento y miniaturización de dispositivos electrónicos (Subramanian et al., 2018).

Las nanopartículas inorgánicas son particularmente atractivas como piezas de construcción para tales propósitos y debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas únicas, muchas de las cuales poder ser moduladas simplemente cambiando su tamaño, forma o la funcionalización de la superficie de partícula, sin cambiar la composición del material (Klabunde y Richards, 2009).

Para este trabajo el material seleccionado a sintetizar son las partículas nanoestructuradas trióxido de tungsteno debido a sus propiedades optoelectrónicas, electrocrómicas, ferroeléctricas y semiconductoras. Con base al punto de vista de las propiedades electrónicas, se ha dopado dicho material con azufre, para mejorar la auto correspondencia de la parte semiconductor y así mejorar el rendimiento de los dispositivos electrónicos (Lassner E, 1999).

Por otro lado, se eligió la ruta de síntesis por el método solvotermal para sintetizar partículas nanoestructuradas de WO_3 dopadas con azufre, debido a que es un método fácil y sobresaliente para formar una amplia variedad de estructuras organizadas que son complejas de obtener con otras técnicas disponibles (Zanella, 2012).

La síntesis por el método solvotermal consiste en disolver sales y complejos de metales precursores en un disolvente calentado a alta temperatura y bajo presión en recipientes sellados (por ejemplo, autoclaves). La reacción química se lleva a cabo durante varias horas (para esta síntesis fue un total de 192 horas), lo que conduce a la nucleación y al crecimiento de nanopartículas. Las autoclaves o bombas están hechas de una aleación fuerte, como el acero, para resistir la presión desarrollada durante la reacción. Generalmente, el autoclave contiene un revestimiento de teflón (PTFE, politetrafluoroetileno) para protegerlo de la corrosión y proporcionar un recipiente químicamente inerte para la reacción. Las reacciones solvotérmicas generalmente se realizan en hornos convencionales hasta una temperatura máxima de 250°C.

También se presenta el estudio de la capacitancia del $\text{WO}_3\text{-S}$ donde se ve reflejado el rendimiento eléctrico respecto al WO_3 , ya que, al ser dopado el óxido de

tungsteno con azufre, se modifican las propiedades ópticas y semiconductoras del compuesto, estos resultados obtenidos en este trabajo concuerdan con la variación en la propiedad analizada (Aguayo y Murrieta, 2010).

Al obtener información de dichos experimentos se desarrolló una metodología de síntesis para ubicar los parámetros adecuados de la obtención de estructuras de partículas nanoestructuradas trióxido de tungsteno, basándose también en la utilización de técnicas disponibles, así como la información útil que se generó para caracterizar las estructuras del producto obtenido. Dichas técnicas de análisis que se llevaron a cabo para comparar los resultados y así mismo analizar los mismos, fueron: microscopia electrónica de barrido y EDS, así como la medición de las propiedades eléctricas a diferentes frecuencias (1 KHz, 10 KHz y 100 KHz).

Metodología

El método solvotermal es una de las rutas sintéticas más comunes y efectivas para fabricar el nanomaterial con una variedad de morfologías. En este método, los reactivos se colocaron en una bomba autoclave llena del disolvente, para este experimento se utilizó una mezcla de etilenglicol-agua para llevar a cabo la reacción en condiciones de temperatura mayor a la presión de saturación del disolvente, en este caso se requiere una temperatura mínima de 173°C.

Preparación de la solución precursora

Primero se prepara una mezcla agua-etilenglicol al 95% mol de etilenglicol, para este efecto se utilizó etilenglicol Marca Sigma-Aldrich, CAS 107-21-1: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$; 99.997 % de pureza y agua desionizada.

Posteriormente se agregaron 1.74 g. tetratíotungstanoato de amonio, TTA $((\text{NH}_4)_2\text{WS}_4)$ marca Sigma Aldrich CAS 13862-78-7 al 99.9 % de pureza como precursor y 3% en peso de S con respecto al TTA en 100 mL de la solución agua-etilenglicol, con agitación magnética a 1100 rpm y calentando a 95°C durante 15 minutos. Se dejó enfriar la solución en un baño de hielo hasta que la temperatura de la misma fue de 25°C. Se midió el pH de la mezcla, el cual fue de 7.11.

Reacción por el método solvotermal

Para la segunda etapa de la síntesis la mezcla se colocó en un recipiente de 23 ml que contiene un revestimiento de teflón y se metieron a la mufla a un tiempo fijo de 192 horas a una temperatura de 173°C.

Una vez finalizado el tiempo de reacción, la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente y se midió el pH, el cual fue de 6.0.

Se realizaron lavados de la muestra para eliminar el exceso de disolvente en el material sintetizado, se realizaron 10 lavados alternados con metanol y agua desionizada, utilizando el ultrasonido (5 minutos) como medio de dispersión y la centrifuga (15 minutos a 1000 rpm) para sedimentar el sólido y de esta manera eliminar el disolvente remanente en la muestra. Al final las muestras fueron colocadas en un horno marca Qtech a 120°C durante 1 hora para eliminar el residuo de disolvente empleado para los lavados.

Preparación de las pastillas de Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3\text{-S}$

Para medir las propiedades eléctricas del material se formaron pastillas de alúmina (Al_2O_3) que servirán como medio soporte de 0.4 g, utilizando una prensa Specac, aplicando una presión de 0.5 Ton. Se pesaron 0.005 g de $\text{WO}_3\text{-S}$, se les agregó 1ml de metanol y se dejaron por una hora en el equipo ultrasónico marca Cole-Parmer con el objetivo de dispersar adecuadamente las partículas en la mezcla, posteriormente se colocó la pastilla de alúmina en una parrilla de calentamiento marca Cole-Parmer y se doparon con la mezcla metanol/ $\text{WO}_3\text{-S}$ a una temperatura de impregnación de 60 °C con el objetivo evaporar el metanol, se colocaron cantidades iguales en ambas caras de la misma.

Medición de las propiedades eléctricas de las pastillas

A las pastillas anteriores (alúmina pura y dopada) se les midieron propiedades eléctricas a 1 KHz, 10 KHz y 100 KHz respectivamente, lo anterior se hizo utilizando un medidor LCR marca MASTECH MS5308 TESTER y un termómetro de laser digital marca MASTERGRIP para conocer la temperatura a la que se obtuvieron las mediciones.

Resultados y discusión

Análisis por microscopía electrónica de barrido y EDS

Se llevó a cabo el análisis de la morfología de las muestras en un microscopio electrónico de barrido, las mismas fueron preparadas en un portamuestras tipo barril, recubierto con aluminio y sobre este se colocó una gota de cada muestra, cuando el disolvente se volatilizó fueron recubiertas con grafito para evitar que la muestra se cargue cuando sea irradiada (Nunes y Martins, 2019).

Las condiciones de operación del equipo fueron a 10.0 kV a una distancia de trabajo de 10.1 mm con el fin de obtener las imágenes a 200 X, 1,000 X, 5,000 X, 20,000 X y 50,000 X utilizando el modo de electrones secundarios (LED) y el modo de electrones retrodispersos (UED) para conocer las distintas fases presentes en la muestra.

En la figura 1 se presentan las micrografías a 10.0 kV de las estructuras del tungsteno-oxígeno dopadas con azufre, mismas que se muestran a distintas ampliaciones; la muestra está conformada mayoritariamente por estructuras irregulares y planas, a) a una ampliación de 200 X se aprecian estructuras de forma irregular con dimensiones de aproximadamente 50 μm de longitud en promedio. b) de igual manera se observa una figura en forma irregular, la cual es conformada por pequeñas manchas de azufre en su interior (esto se comprueba con el mapeo más adelante), estas estructuras más grandes presentan dimensiones de 140 μm x 90 μm y las estructuras tipo mancha son de diferentes tamaños, c) a mayores ampliaciones, se presenta una estructura plana que contiene estructuras irregulares con una longitud de 4 μm x 2 μm , las cuales se tratan de igual manera del azufre.

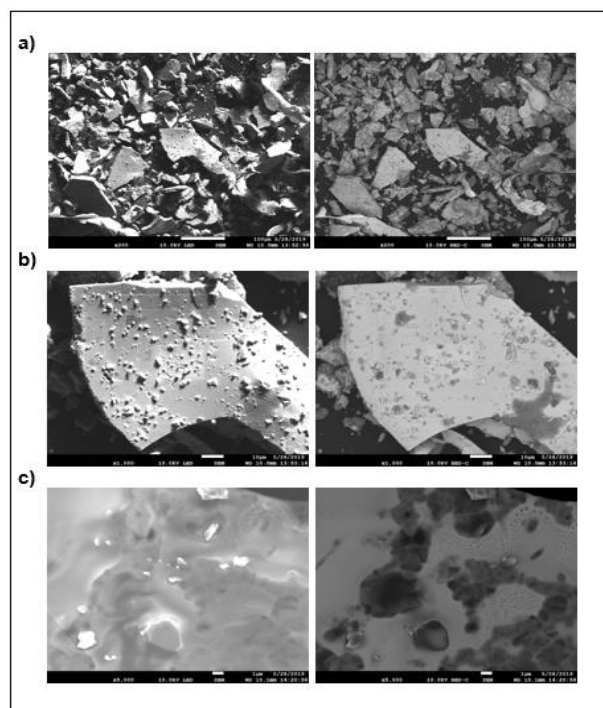


Figura 1. Micrografías por SEM con electrones secundarios y retrodispersos de **A.** muestra a bajas ampliaciones. **B.** muestra de una estructura del material sintetizado y **C.** muestra a altas ampliaciones.

En términos generales, al realizar el análisis por SEM, se encontraron en todas zonas preponderantes en esta muestra la morfología está conformada mayoritariamente por estructuras irregulares y planas, también puede observarse que se tratan de estructuras que se encuentran como un compuesto, es decir de dos materiales diferentes entre sí, un óxido metálico que es el trióxido de tungsteno y un no metálico que es el azufre. Lo anterior se puede comprobar cuando se encuentran dentro de la estructura cantidades mínimas en forma de manchas grises que pertenecen al S, que se encuentran

rodeando al material de color blanco del otro compuesto que abunda mayormente y que es WO_3 , como se apreciará más adelante.

Para conocer la composición del material sintetizado, se realizó un mapeo de elementos; se utilizó la información de las figuras 2 y 3 para realizar el análisis de la correspondiente.

En la figura 2 se observa el comparativo de compuestos que conforman la muestra en el que se aprecia en color rojo que más del 65% de la misma está conformada por una fase preponderante que sirve como base para que otras pequeñas estructuras crezcan alrededor de ella, estas estructuras de tamaño mayor a $10\ \mu\text{m}$ son conformadas por W.

Después se aprecia que el 12% de la muestra está conformada por pequeños aglomerados de nanopartículas de otro elemento (marcadas en color amarillo) que pertenecen a S, estas nanopartículas de azufre se encuentran rodeadas por un tercer elemento que conforma el 22% de la muestra y corresponde al elemento oxígeno, que se encuentra también en la superficie coloreada en rojo.

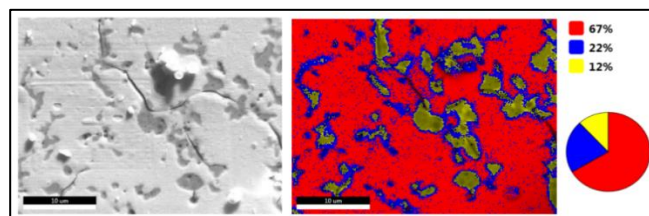


Figura 2. Mapeo general de la muestra.

La figura 3 muestra a detalle un mapeo por elemento, mostrando que 58% peso de la muestra está conformado por tungsteno, 14% por oxígeno, 14% de azufre, 8% de sodio y 7% de carbono.

Las zonas coloreadas en verde y anaranjado, corresponden a la presencia de Oxígeno y Tungsteno, por lo que se sabe que se trata de una muestra compuesta en su mayoría por óxido de tungsteno, y las zonas negras que representan la ausencia del elemento analizado, ajustan a la perfección a las mostradas en la cuantificación del azufre, por lo que se sabe que las partículas nanométricas en la superficie del óxido de tungsteno están conformadas por azufre.

El sodio presente en la muestra se debe a impurezas del reactivo y del agua procedente de los lavados; mientras que el carbono es debido al recubrimiento depositado durante la preparación de la muestra para analizar por SEM.

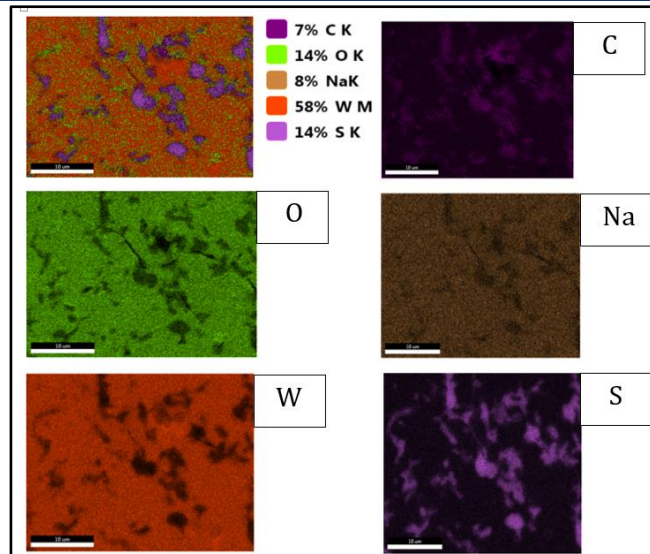


Figura 3. Mapeo de cada elemento presente en la muestra.

Con el análisis anterior se pudo determinar que el material preponderante de la muestra es óxido de tungsteno y éste se encuentra dopado con azufre, sin embargo, por esta técnica no se puede conocer la fase de óxido que se obtuvo con la síntesis solvotermal. Diferentes investigadores, entre los que se encuentra el grupo de trabajo de Daniela Nunes, Rodrigo Martins, Subramanian Arulmani y Muthupandian Ashokkumar han reportado la obtención de WO_3 por el método solvotermal a condiciones similares de trabajo, al realizar un análisis por EDS de la muestra obtenida con nuestra síntesis (figura 4) se puede apreciar que el compuesto formado por oxígeno y tungsteno cuenta con una proporción atómica de 3 a 1 para oxígeno y tungsteno, respectivamente, con esta información y la referida por otros investigadores, se comprueba que tenemos WO_3 dopado con S. Masashi Inoue (2013).

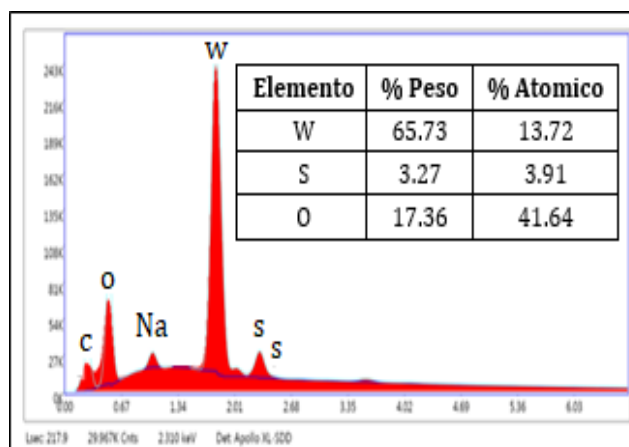


Figura 4. A. Representación de la morfología obtenida
B. Análisis cuantitativo.

Espectroscopía UV-visible

Para la determinación del band gap se utilizó la espectroscopia UV-visible. El valor de band gap se calculo mediante el método de Kumelka Munk, hallando el punto de corte de la tangente a la curva, representada en la figura 5, obteniendo así un valor de energía de banda prohibida de 2.66 eV comparado con la literatura, el cual tiene un rango de 2.6 a 3.0 eV (P. P. González-Borrero et al., 2010), y por lo tanto ese resultado indica que se ha llegado a la obtención del producto deseado.

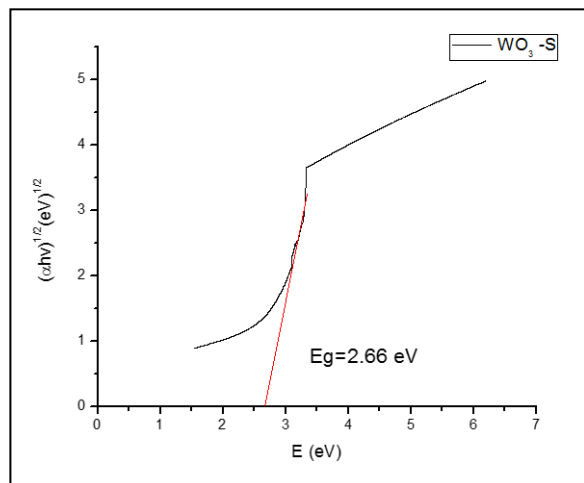


Figura 5. Determinación de energía de banda prohibida (E_g) por el método de Kumelka Munk.

Medición de las propiedades eléctricas de las pastillas

Las propiedades ópticas y eléctricas de un óxido metálico nanoestructurado dependen en gran medida de su morfología y de las propiedades mismas que otro material le aporte a su composición con el fin de modificar sus propiedades y con ello las aplicaciones en las que podría ser utilizado.

Para esta parte de medición de propiedades del material sintetizado, se realizó la evaluación a la alúmina recubierta con el material sintetizado y sin dopar, para conocer la aportación que hace exclusivamente el WO_3-S .

Alúmina

De acuerdo a la tabla 1, se puede observar que la capacitancia de la alúmina respecto a la temperatura es en algunos casos proporcional, por ejemplo a la frecuencia de 1 KHz la capacitancia es constante, a 10 KHz no es proporcional, ya que en un punto esta llega a disminuir, y luego tiende a aumentar, a 100 KHz de igual manera en la segunda medición se ve una variación, mientras que después de este punto tiende a aumentar de manera proporcional. Pero tomando en cuenta que hay ligeras variaciones, se puede tomar como un

resultado general que la capacitancia de la alúmina a diferentes temperaturas y frecuencias es constante, además de tratarse de un material que sirve como soporte dieléctrico.

Tabla 1. Capacitancia (pF) medida a diferentes frecuencias y temperaturas de la alúmina.

T (°C)	Capacitancia (pF)		
	1 KHz	10 KHz	100 KHz
25	1.7	1.6850	1.8150
50	1.7	1.6800	1.7875
75	1.7	1.6975	1.7900
100	1.7	1.6475	1.7950

En la figura 6 se puede apreciar gráficamente el comportamiento de la pastilla de alúmina a 1 KHz, 10 KHz y 100 KHz; a 1 y 10 KHz los valores de capacitancia para la alúmina son cercanos a 1.7 pF, aunque existen pequeñas variaciones, se puede considerar que tiene un comportamiento constante en todo el intervalo de temperatura analizado; mientras que a 100 KHz los valores de capacitancia aumentan a 1.79 pF en promedio, en el que se aprecia un incremento de capacitancia en función de la temperatura.

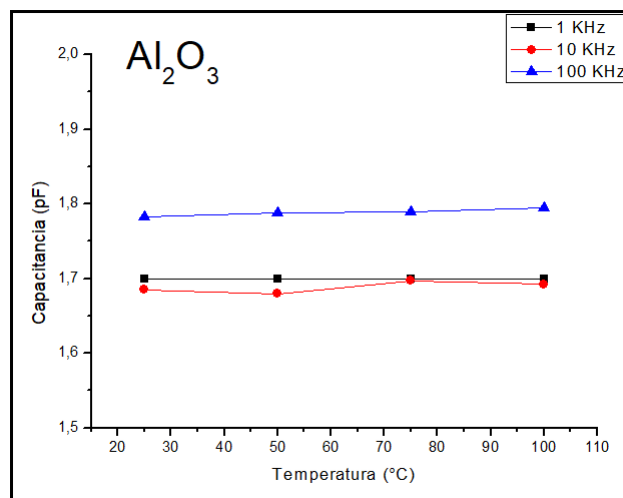


Figura 6. A. Representación de la morfología obtenida **B.** Analisis cuantitativo.

WO_3-S

De acuerdo a los resultados reportados en la tabla 2 se puede observar que efectivamente si hubo un aumento de la capacitancia cuando se miden las propiedades de la pastilla de alúmina dopada con el WO_3-S sintetizado, aunque esta ligera variación se aprecia en mayor proporción a temperaturas altas (100 °C), sin embargo, al compararse con los valores iniciales de la alúmina pura, se encuentra un incremento en la capacitancia, a pesar de ser muy poca la cantidad de WO_3-S adicionado a la pastilla de alúmina.

Tabla 2. Capacitancia (pF) medida a diferentes frecuencias y temperaturas del WO₃-S.

T (°C)	Capacitancia (pF)		
	1 KHz	10 KHz	100 KHz
25	1,775	1,6625	1,8675
50	1,775	1,6675	1,8800
75	1,725	1,8150	1,855
100	1,8	1,7950	1,895

Con respecto a los valores iniciales de capacitancia de las pastillas de alúmina recubiertas con WO₃-S, en todos los casos se observó un aumento de la capacitancia en función de la temperatura con respecto a la película de alúmina pura lo cual se muestra en la figura 7.

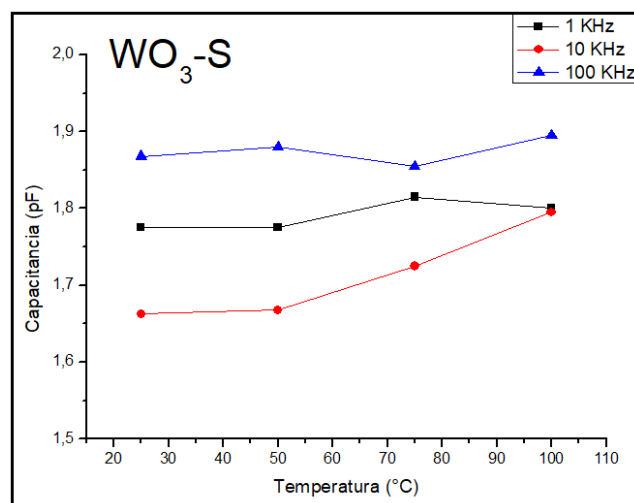


Figura 7. A. Representación de la morfología obtenida
B. Analisis cuantitativo.

Las figuras 8, 9 y 10 son gráficas comparativas de las pastillas de alúmina dopadas y sin dopar a cada una de las frecuencias medidas (1 KHz, 10 KHz y 100 KHz), en todas ellas se logró un aumento en la capacitancia al ser dopadas con el WO₃-S sintetizado, lo que indica que este material posee propiedades prometedoras como parte de circuitos electrónicos para almacenamiento de energía.

La figura 8 es la representación gráfica de la variación de la capacitancia con respecto a la temperatura cuando se trabaja a 1 KHz de frecuencia, la alúmina sin dopar mantiene una capacitancia constante de 1.7 pF. mientras que la capacitancia del compuesto formado por la alúmina y el WO₃-S, que desde los valores obtenidos a bajas temperaturas (hasta 50°C) se encuentra por encima de la pastilla sin dopar, mostrando una capacitancia de 1.77 pF que se incrementa hasta 1.8 pF cuando la temperatura aumenta hasta 100°C.

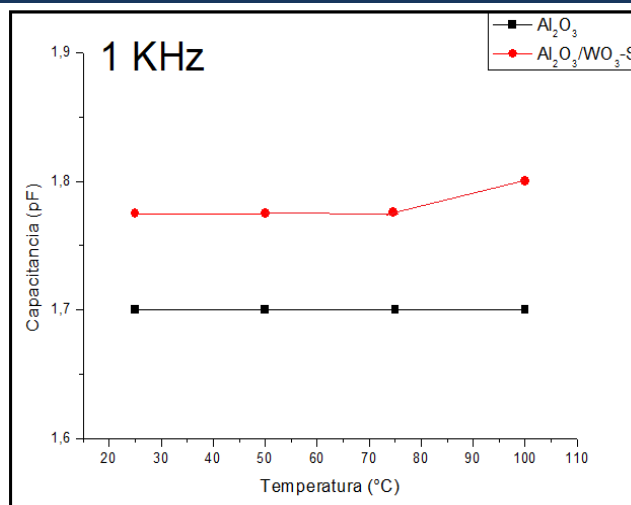


Figura 8. A. Representación de la morfología obtenida
B. Analisis cuantitativo.

La figura 9 es una representación gráfica en la que de igual manera se compara el aumento de la capacitancia de la pastilla dopada, se observa un comportamiento constante cercano a 1.7 pF a cualquier temperatura, sin embargo cuando la pastilla es dopada con WO₃-S, se observa un incremento a partir de 50°C aún cuando los valores iniciales a baja temperatura son menores que los de la pastilla sin dopar, alcanzándose un valor máximo de 1.8 pF a 100°C.

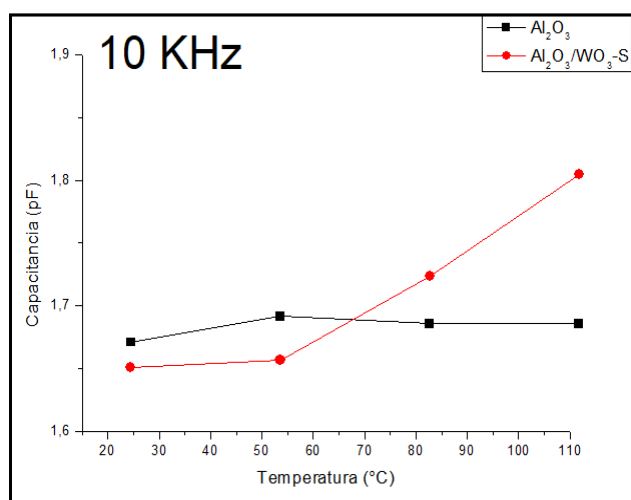


Figura 9. A. Representación de la morfología obtenida
B. Analisis cuantitativo.

Cuando se analiza el comportamiento a 100 KHz se observa un incremento notable desde la película de alúmina, con valores cercanos a 1.8 pF y un aumento con respecto a la temperatura desde los primeros valores a temperatura ambiente (25 °C) hasta 100 °C con valores máximos de 1.89 pF a 100°C.

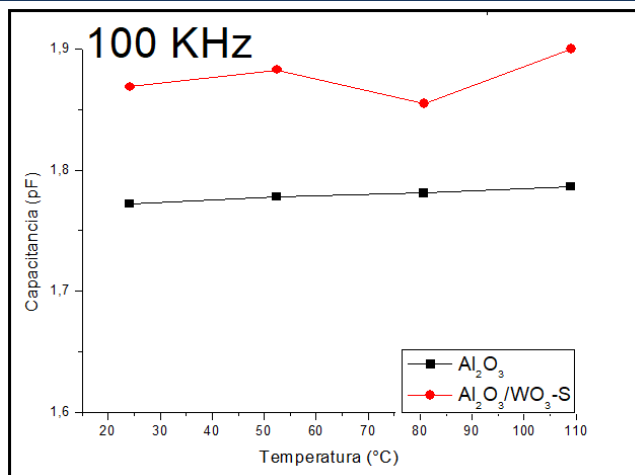


Figura 10. A. Representación de la morfología obtenida
B. Analisis cuantitativo.

Conclusiones

Se sintetizaron partículas nanoestructuradas de WO₃ dopadas con azufre mediante el método de síntesis solvotermal, obteniendo información relevante mediante el análisis con la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y EDS, en donde se pudo analizar que está presente un compuesto de dos compuestos distintos, en donde el material preponderante de la muestra es óxido de tungsteno y éste se encuentra dopado con azufre, lo cual indica que efectivamente se obtuvo el WO₃-S. Posteriormente se analizó el efecto que tuvo recubrir la pastilla de alúmina con el trióxido de tungsteno dopado con azufre, en donde si se logra un aumento en la capacitancia incluso a bajas temperaturas, lo que da a concluir que este material posee propiedades prometedoras como parte de circuitos electrónicos para almacenamiento de energía.

Agradecimientos

Los Autores agradecen al Instituto Politécnico Nacional por el apoyo económico proporcionado a través de los proyectos SIP: 20196017, 20190251 y 20190616.

Referencias

- Aguayo Aarón y Murrieta Gabriel. (2010). Estudio de primeros principios de la estructura cristalina y electrónica del WO₃. *Superficies y Vacío* 23(S) 119-122.
- Klabunde K. J., R. M. Richards. (2009). *Nanoscale Materials in Chemistry*, Second Edition John Wiley & Sons, Inc.
- Lassner E. (1999), *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds*. New York, USA: Springer.

Masashi Inoue, *Handbook of Advanced Ceramics*, second edition, páginas 927-948. Recuperado en el año 2013, de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123854698000502?via%3Dihub>.

Nunes Daniela, Rodrigo Martins. (2019). Síntesis, diseño y morfología de nanoestructuras de óxido metálico. Páginas 21-57. Recuperado en el año 2019, de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128115121000023?via%3Dihub>.

Ramsden Jeremy J. (2009). CHAPTER 1 - What is Nanotechnology? Septiembre 10, 2018, de Elsevier Inc. Sitio web: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815520238000121>.

Subramanian Arulmani, Sambandam Anandan, Muthupandian Ashokkumar. (2018). *Nanomateriales para la Energía Verde, Introducción a los nanomateriales avanzados*, páginas 1-53. Recuperado en el año 2018, de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128137314000011>.

Zanella Rodolfo. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño, *Mundo Nano*, UNAM Vol. 5, No. 1.