



---

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

**Coordinación para la Innovación y la Aplicación de la  
Ciencia y la Tecnología**

*“Síntesis de nanotubos de titanatos de sodio ( $Na_2Ti_3O_7$ ),  
modificaciones y el estudio de sus propiedades a alta presión”.*

Tesis para obtener el grado de:  
Doctor en Ciencias Aplicadas

Presenta:

M. C. Hiram Joazet Ojeda Galván

Asesor:

Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez

Co-Asesor

Dr. Brent Handy





**Universidad Autónoma de San Luis Potosí**

**Facultad de Ciencias**

**Posgrado en Ciencias Aplicadas**



*“Síntesis de nanotubos de titanatos de sodio ( $Na_2Ti_3O_7$ ),  
modificaciones y el estudio de sus propiedades a alta presión”.*

**Asesor**

**Co-Asesor**

---

**Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez**  
UASLP

---

**Dr. Brent Edward Handy**  
UASLP

**Sinodales**

---

**Dr. Hugo Ricardo Navarro Contreras**  
UASLP

---

**Dr. Víctor Hugo Méndez García**  
UASLP

---

**Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla**  
UASLP

---

**Dr. Gerardo Antonio Flores Escamilla**  
UANL  
Sinodal Externo

# Índice

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE TABLAS.....</b>	<b>10</b>
<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>11</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>15</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>17</b>
<b>2. ANTECEDENTES .....</b>	<b>23</b>
2.1 Nanotubos de Titanatos .....	24
2.1.1 Nanotubos de Titanatos de Sodio .....	24
2.1.2 Síntesis Hidrotermal.....	26
2.1.3 Estructura Cristalina de los nanotubos de titanatos .....	27
2.1.4 Formación de los nanotubos de titanatos .....	28
2.1.5 Estabilidad estructural de los NaTNT .....	29
2.2 Aplicaciones de los Nanotubos de Titanatos .....	32
2.2.1 Campos de aplicación de los NaTNT .....	32
2.3 Técnicas de alta presión .....	35
2.3.1 Presión como Variable experimental .....	35
2.3.2 Celda de Diamante (DAC) .....	35
2.3.3 Aplicaciones de Alta Presión .....	36
<b>3. METAS Y OBJETIVOS .....</b>	<b>37</b>
3.1 Hipótesis.....	38
3.2 Objetivo General .....	38

---

---

3.3 Objetivos Específicos .....	38
<b>4. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>39</b>
4.1 Síntesis de Nanotubos de Titanatos de Sodio .....	40
4.1.1 Nanotubos de Titanatos .....	40
4.1.2 Modificaciones con potasio .....	41
4.1.2.1 Impregnación Húmeda.....	41
4.1.2.2 Intercambio iónico.....	41
4.2 Síntesis de Nanocompositos (CNT-NaTNT) .....	42
4.2.1 Síntesis de nanotubos de CNT-NaTNT (Lote #1) .....	42
4.2.2 Síntesis de Nanotubos de CNT-NaTNT (Lote #2) .....	43
4.3 Espectroscopia Raman .....	44
4.3.1 Explicación del efecto Raman .....	45
4.3.2 Tipos de Ruido en Raman .....	48
4.3.3 mediciones de dispersión Raman.....	50
4.4 Alta presión hidrostática .....	51
4.4.1 Mediciones con la celda de alta presión .....	51
4.4.2 Fluorescencia del Rubí .....	52
4.5 Microscopia Electrónica .....	54
4.5.1 Mediciones con microscopia electrónica .....	54
4.5.1.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	54
4.5.1.2 Microscopia electrónica de Transmisión (TEM y HR-TEM).....	56
4.6 Análisis por dispersión de energías de rayos-X (XEDS).....	58
4.7 Difracción de Rayos-X (XRD) .....	60
<b>5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS .....</b>	<b>61</b>
5.1 Análisis del precursor (anatasa) .....	62
5.2 Análisis de los nanotubos de titanatos de sodio y potasio a presión atmosférica .....	65

5.3 Análisis de los nanotubos de titanatos de sodio y potasio aumentando la presión in situ .....	73
5.4 Análisis de los nanotubos de titanatos de sodio y potasio después de las corridas de alta presión .....	78
<b>6. NANOCOMPOSITO DE SWCNT Y NATNT (CNT-NATNT).....</b>	<b>86</b>
6.1 Análisis del nanocomposito CNT-NaTNT (lote #1) .....	87
6.2 Análisis del nanocomposito CNT-NaTNT (lote #2) .....	97
<b>7. CONCLUSIONES.....</b>	<b>104</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>107</b>
<b>PRODUCTOS ACADÉMICOS .....</b>	<b>119</b>

## Lista de figuras

Figura 2.1.1. Diagrama de fase morfológico de  $\text{TiO}_2$  indicando regiones de formación de nanoestructuras después de 20 horas y del tratamiento hidrotermal [38]. Pág. 25.

Figura 2.1.4. Cristal de anatasa  $\text{TiO}_2$ : a) celda tetragonal de  $\text{TiO}_2$ ; b) rompimiento de los enlaces largos de Ti-O; c) vista de una lámina [50]. Pág. 29.

Figura 2.1.5. Diagrama que muestra las diferentes transformaciones estructurales y químicas de nanotubos variando las condiciones de tratamiento [52]. Pág. 32.

Figura 4.3.1. Transiciones energéticas de un electrón. En su decaimiento se emiten tres fotones dando lugar al esparcimiento Rayleigh, y la dispersión Raman (anti-Stokes y Stokes)[69]. Pág. 47.

Figura 4.3.1. Espectro Raman de los NaTNT donde se observan diferentes tipos de ruido que pueden estar presentes al realizar una medición. Pág. 49.

Figura 4.3.3. Diagrama de medición del equipo Raman XploRA One, Horiba. Pág. 51.

Figura 4.4.1. En este diagrama se observa una Celda Merrill-Basset (DAC) de forma transversal, y la forma en la que incide la radiación electromagnética sobre la misma. Pág. 52.

Figura 4.4.2. En estas gráficas se observa el corrimiento en la frecuencia de las líneas fluorescentes del rubí R1 y R2 cuando éste es sometido a presión. Pág. 53.

Figura. 4.5.1.1. Esquema de un microscopio electrónico de barrido, mostrando algunos de los componentes más importantes. Pág.56.

Figura 4.5.1.2. Imagen del (HR-TEM) JEOL 2010F. University of Texas at San Antonio. Pág.58.

Fig. 5.1. Estructura cristalina de una celda unitaria de anatasa modelada con CrystalMaker® Pág. 63.

Figura 5.1.1 micrografías obtenida por HR-TEM del precursor  $\text{TiO}_2$  (SA). Pág. 63.

Figura 5.1.2. Espectro Raman del  $\text{TiO}_2$ , anatasa (S-A), mostrando los modos vibracionales activos en Raman. Pág.64.

Figura 5.2. Modelos obtenidos con CrystalMaker ® de (a) Una celda unitaria del cristal de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y (b) una hoja construida con 63 celdas unitarias del mismo cristal. Pág.65.

Figura 5.2.1 Micrografías obtenidas por HR-TEM y patrones de difracción (SAED) de (a) NaTNT y (b) NaTNT+K de los nanotubos antes de ser sometidos a presión. Pág.66.

Figura 5.2.2 Difractogramas obtenidos de los TNT: (a) NaTNT y (b) NaTNT+K , antes de ser sometidos a presión. Pág. 67.

Figura 5.2.3. Análisis de mapeo elemental de a)NaTNT y b)NaTNT. Antes de ser sometidos a presión. Pág. 69.

Figura 5.2.4. Espectro Raman de los NaTNT y NaTNT+K obtenidos antes de ser sometidos a alta presión. Pág. 70.

Figura 5.3 Espectros Raman de varias presiones obtenidos in situ, a) NaTNT y b) NaTNT+K. Pág. 73.

Figura 5.3.1 (a) Espectros Raman in situ del  $\text{TiO}_2$  anatasa a varias presiones (b) Corrimiento Raman en función de la presión hidrostática del  $\text{TiO}_2$  en bulto. Pág.75.

Figura 5.3.2. Corrimiento Raman en función de la presión hidrostática en NaTNT y NaTNT+K, en los picos 1, 2 y 5. Pág. 76.

Figura 5.3.3. Micrografías de HR-TEM de los a) NaTNT y b) NaTNT+K a presión atmosférica. Pág. 77.

Figura 5.4. a) El sello metálico antes de ser sometido a presión, b) la muestra de los TNT antes de ser sometidos a presión, c) sello metálico notablemente lastimado después de las corridas de presión y también se observa la formación de la película delgada sobre el diamante y d) Muestra de diferente coloración después de las corridas de presión. Pág.79.

Figura 5.4.1. Se observan las diferentes zonas en las que fueron tomados los espectros Raman de las muestras después de presión. Pág. 80.

Figura 5.4.2. a) Espectros Raman de NaTNT y anatsa tomados a presion atmosferica y comparados con HP1 tomados en diferentes zonas. b) Espectros Raman de NaTNT+K y anatsa tomados a presion atmosferica y comparados con HP3 tomados en diferentes zonas. (lineas azules son los modos Raman de la antasa y las lineas delgadas de color negro son los de los TNT. Pág. 81.

Figura 5.4.3. Comparativa entre el espectro Raman HP3 en la zona de la periferia y el obtenido por Liu et al.[97] para hexatitanatos en bulto. Pág.83.

Figura 5.4.4. Imágenes de HR-TEM de NaTNT después de presión (HP1) donde en a) se observan como los NaTNT fueron dañados por el efecto de la presión ya que la morfología no se encuentra bien definida y b) observamos que la longitud de algunos nanotubos es menor en comparación con los NaTNT a presión atm. Pág. 84.

Figura 5.4.5 Micrografías de HR-TEM de NaTNT+K después de presión (HP3). Donde se observa como los nanotubos sufrieron cambios significativos. Pág. 85.

Figura 6.1 Micrografías de HR-TEM de a) Lote #1 muestra A (L1-A) y b) Lote #1 muestra B (L1-B). Pág. 88.

Figura 6.1.1. Difractogramas de las muestras: L1-A, L1-B, NaTNT y del sustrato en el que se tomó la medición. Pág.89.

Figura 6.1.2. Mapeo elemental de la muestra L1-B donde se observan la presencia de los elementos, sin embargo no fue posible distinguir la morfología correspondiente a los nanotubos de carbono. Pág.91.

Figura 6.1.3. Mapeo elemental de la muestra L1-A. en el que se observan la presencia de los elementos presentes en la muestra y además es posible apreciar y distinguir las morfologías correspondientes a los CNT y NaTNT.. Pág. 91.

Figura 6.1.4. Micrografías tomadas por SEM/STEM de la muestra L1-B. a) las dimensiones son correspondientes a los NaTNT, sin embargo, no es posible distinguir si se trata de nanotubos o alguna otra morfología. b) es la misma muestra que a) pero tomada en BF-STEM, para mostrar que se trataba de morfología tubular y c) solo se observan los NaTNT, no se puede mostrar la presencia de los CNT. Pág.92.

Figura 6.1.5 Micrografías obtenidas por SEM/STEM-BF de la muestra L1-A, donde se observa que los NaTNT están decorando los SWCNT. Pág.93.

Figura 6.1.6. Espectro Raman de los NaTNT, CNT (CVD), y las muestras del Lote #1 B y A, de abajo hacia arriba. Pág.96.

Figura 6.2 Difractograma de las muestras NaTNT y CNT2 comparadas vs la muestra del nanocomposito de CNT-NaTNT del lote #2 (L2). Pág.98.

Figura 6.2.1. Comparativa de los espectros Raman de los CNT2 (precursor) y los CNT-Oxidados. Pág.100.

Figura 6.2.2 Espectro Raman de los CNT-NaTNT Lote #2 (L2) comparado con, a) los espectros Raman de los CNT2 (ARC Discharge) y CNT-Oxidados, b) El espectro Raman de los NaTNT. Pág.102.

## **Lista de tablas**

**Tabla 2.1.3** Estructuras cristalinas propuestas para los nanotubos de titanatos. Pág.28.

**Tabla 2.2.1.** Muestra algunas de las diferentes aplicaciones de los NaTNT. Pág. 34.

**Tabla V.2** Comparativa estructural de los NaTNT vs NaTNT+K en el plano (002) Pág.68.

**Tabla V.2.1** Frecuencias de las bandas Raman de los NaTNT, enlaces y sus asignaciones. Pág.72.

**Tabla VI.1** Comparativa de las reflexiones en  $2\theta$  de los tres nanocompositos. Pág.98.

**Tabla VI.2** Ubicación y asignación de los modos Raman para los nanocompositos Pág.103.

## *Agradecimientos*

*Es momento de concluir esta enriquecedora etapa de mi vida, que ha estado llena de muchos aprendizajes y me gustaría incluir a todas aquellas personas que hicieron posible convertir en realidad aquella lejana promesa que le hice a mi mamá Julieta cuando niño, aunque debo reconocer que no sabía en aquel momento a qué tipo de doctor me refería.*

*A mi mamá Julieta, por darme la vida y las ganas de querer mostrarle en cada momento que me he superado y que soy una mejor persona y que en donde quiera ella me esté viendo siempre se pueda sentir orgullosa de su hijo.*

*A mi papá Valentín, por darme la vida y darme siempre el aliento para seguir adelante y enseñarme a buscar ser el mejor, también me enseñó a ser fuerte e independiente. Además, es gracias a él y a mi abuela Carmela que he aprendido a “ser agradecido” con las personas que me ayudan.*

*A mi esposa Aida, por enseñarme a creer y confiar en mí. Es gracias a ella que encontré el equilibrio en una vida desordenada. Su amor y comprensión han sido mis pilares para poder sostener esta difícil etapa. Los logros y éxitos obtenidos se los debo totalmente a ella.*

*A mi hija Julieta, quien nació hace cuatro años igual que este nuevo reto llamado doctorado, quiero que cuando crezca (ojalá y sea muy lento) y lea esto, sepa que fue mi motor y mis ganas de ser mejor persona para ella en todos los aspectos para que algún día se pueda sentir orgullosa de su padre, te amo hija.*

*A mí hermana Mayra, quien me brindó la posibilidad de ser tío de dos maravillosos niños mis “güerejos”, por ser siempre mi apoyo y ser la persona en la que puedo confiar en los momentos más difíciles.*

*A mi gemelo Abraham, por haber sido el mejor amigo durante 20 años de mi vida.*

*A mi hermano Julio, porque justo en uno de los momentos más difíciles supo darnos la tranquilidad tan necesaria para la familia. Y por mis sobrinos que su parte vaya que han sido muchos.*

*A la mamá que la vida me regaló, Juana gracias por haber llegado en el momento indicado y desde el primer momento hacerme sentir como tu hijo.*

*A mis abuelos Juan y Juana, quienes me llenaron de sabios consejos que al día de hoy sigo aplicando.*

*A mis hermanos que la vida me dio, Braulio, Alexis y Christopher que siempre están ahí para ayudarme para cualquier dificultad.*

*A mis hermanitos Italia y Jan, quienes hicieron que me esforzaré cada día para tratar de ser el mejor ejemplo para ellos.*

*Al Dr. Ángel, quien me dio la oportunidad de trabajar con él, por darme su apoyo como amigo y como maestro y darme la motivación para terminar con esta etapa.*

*Al Dr. Brent, por darme la oportunidad de trabajar con él, por sus valiosas enseñanzas, y por dejarme ser parte del excelente laboratorio de catálisis.*

*Al Dr. Hugo, quien metió las manos al fuego por mí cuando era la situación más complicada y me dio la oportunidad de mostrar que yo podía ser parte del posgrado de ciencias aplicadas en la CIACyT.*

*Al Dr. Guirado, quien con estas palabras “Mientras yo sea el coordinador del posgrado en ciencias aplicadas, no voy a permitir el maltrato a los alumnos”, me dio esperanza y oportunidad para seguir estudiando mi maestría, hoy puedo decirle gracias, valió la pena.*

*Al Dr. Gerardo Zarzosa, por ser siempre un aliado en contra de las injusticias además de las autoridades por ayudarme a decidir a estudiar un posgrado.*

*Al Dr. José Nieto, por el apoyo recibido hasta antes de irse a Chile.*

*A mis sinodales, Dr. Vidal, Dr. Víctor Hugo, Dr. Hugo Navarro y Dr. Gerardo Flores, por realizar las correcciones para finalizar con éxito este trabajo.*

*A la Dra. Valdivieso, por ser mi gran amiga y “colega” durante esta etapa de maestría y doctorado.*

*Al Dr. Kolosovas, por su valiosa amistad y sus excelentes colaboraciones.*

*Al Dr. Francisco Javier González, por haberme permitido realizar el servicio social y permitirme hacer uso de sus equipos de caracterización.*

*A Hugo Sifuentes por recibirme aquellos veranos en estados unidos y enseñarme a trabajar y así poder ganar esos dólares que tanta falta hacían en aquellos años. Además de ser mi socio para todas aquellas aventuras de adolescentes.*

*A Fritz Zuñiga, por llevarme a mi trabajo todos los días por las madrugadas sin importar su cansancio y por ser siempre una amiga cuando la necesito.*

*A mi suegra Eugenia Arteaga, quien me adoptó desde hace nueve años y que ha sido como una madre para mí.*

*Al Mi padrino Gabriel Arteaga, por haberme dado la posibilidad de brindar un hogar con las comodidades adecuada a mi familia, dedicando su tiempo y esfuerzo en realizar las instalaciones pertinentes para mi hogar.*

*Al Prof. Octaviano, por su valioso apoyo en momentos complicados.*

*A Fátima y Fabiola, por haber sido las niñeras de mi hija.*

*A mis tías Juana y Micaela, por sus valiosos consejos.*

*A mis servicios sociales, Sara por haber ayudado con sus experimentos y valiosos datos a terminar con esta tesis, a Roberto por ser un compañero de actividades tanto académicas como deportivas, a Gabriel Correa quien además de haber sido mi becario y servicio social tuve la fortuna de conocer como mi amigo. A Alondra y Karí quienes han sido excelentes amigas y colaboradoras.*

*Al laboratorio de catálisis, Dra. Lupita Cárdena por darme la oportunidad de trabajar con ella y su gran equipo. A Ilse, Israel, Janet, Yadira, Mónica, Diego, Eva, Selene, Azucena, Adriana, Jorge y Jorge H.*

*Al Dr. Miguel Jose Yacaman, por brindarme el apoyo y la oportunidad de realizar una estancia en la UTSA.*

*A John, Aleja, Sandra, Diego, Ulises, Alfredo y Josefina, por su amistad y apoyo durante mi estancia en UTSA*

*A Francisco Javier Cirerol, por haber sido mi hermano durante la estancia en UTSA, hizo que todo fuera más fácil.*

*A Lulú y Rubén, por su valiosa amistad y apoyo durante todas mis vistas a UTSA y en la última haberme permitido vivir en su casa.*

*A J. J. por sus grandes enseñanzas en el laboratorio, pero sobre todo por su paciencia y su amistad.*

*A Andrea y lupita, por su amistad.*

*A la fam. H-A, Miguel, Luis, Coco, Paco, Rafita, Shophie y Leo.*

*A todos los Arteaga, quienes siempre me han brindado su apoyo, Lucia, Chagua, Pancho, Chayito, Chicho, Bety, Enrique y Miguel.*

*A mis primos, Carmen, Yesi, Maritza, Claudia, Iván, Michael, Joaquín, Irving, Fritz y Hugo, por sus divertidas pláticas dentro del club “Ojeda VIP”.*

*A la familia Ojeda, Coco, Cuca, Lourdes, Pepe, “Kity”, “Piñón”, Paloma, “Chato”, “Muñe” Verónica, Fátima y Nuria, Estefa, Oscar.*

*A mis amigos.*

*A Quien indudablemente me permitió escribir estas palabras, ¡A Dios le doy las Gracias!*

## **Agradecimientos por apoyo económico**

*Beca CONACyT # 388337/360229*

*Beca mixta CONACyT #291062, con base en la convocatoria becas mixtas 2016-2017 Movilidad en en extranjero (290674), para estancia en “University of Texas at San Antonio”, San Antonio, Tx, EUA, por el periodo del 01 de septiembre de 2016 al 31 de enero de 2017.*

*Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) por la beca otorgada para asistir a sus instalaciones, abril del 2017, Campinas, SP, Brazil.*

*Los proyectos de CONACyT 237099 y 241045 (CB2014)*

*Apoyo por el Kleberg Advanced Microscopy Center (UTSA).*

*Al subsidio del National Center for Research Resources (G12RR013646-12) y del National institute of Minority Health and Health Disparities (G12MD007591) del the National Institute of Health.*

## Resumen

$\text{TiO}_2$  (anatasa, nanopartículas) y nanotubos de titanatos de sodio y potasio, fueron estudiados por espectroscopia Raman in situ a presión hidrostática arriba de 60,000 atmósferas. Los análisis realizados por microscopia electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) y mapeo químico de elementos, muestran que los cationes de sodio y de potasio fueron dispersados de manera uniforme en los nanotubos de titanatos. El efecto de la presión fue claramente observado por corrimientos significativos en las bandas Raman en la estructura del nano-cristal de anatasa y nanotubos de titanatos. En la nanopartícula de anatasa las frecuencias de cada uno de los fonones activos en Raman son  $143 \text{ cm}^{-1}$ ,  $395 \text{ cm}^{-1}$ ,  $517 \text{ cm}^{-1}$  y  $639 \text{ cm}^{-1}$  las cuales incrementan de manera lineal con el efecto de la presión hasta 30,000 atm que equivalen a 3 GPa. En contraste, el corrimiento hacia altas frecuencias que ocurre en los nanotubos de titanatos de sodio (NaTNT) y en los nanotubos de titanatos de sodio modificados con potasio (NaTNT+K) ocurre con un comportamiento escalonado. Estos cambios escalonados suceden entre 2 y 4 GPa, y entre 4.5 y 5.5 GPa. La frecuencia de cada uno de los fonones a presión atmosférica de los NaTNT son  $274 \text{ cm}^{-1}$ ,  $444 \text{ cm}^{-1}$ ,  $650 \text{ cm}^{-1}$ ,  $700 \text{ cm}^{-1}$  y  $906 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que para los NaTNT+K son  $273 \text{ cm}^{-1}$ ,  $436 \text{ cm}^{-1}$ ,  $650 \text{ cm}^{-1}$ ,  $700 \text{ cm}^{-1}$  y  $898 \text{ cm}^{-1}$ . Los análisis post- presión realizados por espectroscopia Raman a los TNT muestran evidencia de cambio de fase, ya que se observaron espectros que son correspondientes a la fase anatasa y hexatitanatos de sodio en bulto, mientras que el análisis post presión por microscopia de transmisión de alta resolución (High Resolution transmission Electron Microscopy, HR-TEM) y Difracción de Electrones por Área Selectiva, (Selective Area Electron Diffraction, SAED) muestran que los TNT sufrieron compresión de

aproximadamente del 5% en el plano desplazamiento interlaminar (002), además los resultados obtenidos por HR-TEM muestran que la deformación es mayor en los NaTNT que NaTNT+K.

Se realizó también un estudio sistemático sobre la caracterización sobre dos nanocompositos híbridos que fueron preparados con SWCNT y NaTNT (CNT-NaTNT) (L1 y L2) sintetizados mediante el método hidrotérmico como otra modificación realizada a los NaTNT. La caracterización fue realizada por diferentes técnicas como espectroscopia Raman, Difracción de rayos-X (X-Ray Diffraction, XRD), HR-TEM, SEM, Espectroscopia de Energía Dispersiva (X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy, XEDS) para determinar la estructura cristalina, la morfología y las propiedades ópticas de los CNT-NaTNT. En los resultados experimentales observamos que se logró mezclar ambos materiales y se encuentran presentes ambos compuestos.

# CAPITULO 1

## 1. INTRODUCCIÓN

# 1. Introducción

En la actualidad el tema de la nanociencia y la nanotecnología han sido ampliamente discutidos tanto en el medio académico, político e industrial. Hoy en día es posible encontrar en el mercado diferentes productos con bases nanotecnológicas como: Cremas, protectores solares, maquillajes, chips electrónicos y sensores. A partir del descubrimiento de los fullerenos[1] y de los nanotubos de carbono (1991 ) por Iijima[2] se rompió el paradigma de la investigación físico-química relacionada al estado sólido, ya que al realizar estudios más sistemáticos sobre nanocompuestos se observó que el tamaño, la topología, morfología, defectos y la textura de los materiales son determinantes y condicionantes para sus propiedades físico-químicas[3]. En esa perspectiva actualmente se sabe que hay nanoestructuras de diferentes compuestos, con diferentes morfologías como: Nanohilos, nanolistones, nanobarras, nanoalambres, nanoesferas, nanoestrellas, etc[4][5]. En cuanto a las propiedades que más dependencia tienen de la morfología se destaca a la actividad catalítica en las nanopartículas, donde se ha observado que para un mismo compuesto la actividad puede ser modificada dependiendo de la morfología empleada, esto debido a las caras expuestas, fracciones atómicas y vértices de una morfología a otra[6]. El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en sus diversas fases cristalinas (anatasa, rutilo y brookita) es un óxido metálico bastante explorado en la literatura, que tiene propiedades: químicas, semiconductoras, fotocatalíticas, baja toxicidad, estabilidad térmica entre otras[7]. Es debido a estas propiedades que los materiales nanoestructurados a partir de  $\text{TiO}_2$  han recibido mucha atención.

Desde el descubrimiento de los nanotubos de titanatos de sodio NaTNT (1998) sintetizados por la técnica hidrotérmica por Kasuga et al.[8] se ha estudiado la influencia de diferentes parámetros de la síntesis, post-tratamientos y se han utilizado diferentes técnicas de caracterización para elucidar las propiedades morfológicas y estructurales de los nanotubos de titanatos. Estos miembros de la familia de los nanotubos son considerados compuestos cuasi-unidimensionales (1D), debido a que no hay gran diferencia en la razón radio/longitud (1/10)[9].

En las últimas décadas los nanotubos de titanatos de sodio (NaTNT) han sido un campo de gran interés ya que brindan gran variedad de aplicaciones en distintas áreas, como en química, donde se han utilizado como dispersantes en ácidos[10], en catálisis como soportes de catalizadores[11], en el área de medicina han sido utilizados para realizar biocompatibilidad en el tejido óseo en animales[12], en electrónica como conductores eléctricos [13] y como capacitores[14], mientras que en el área de materiales se han estudiado como semiconductores para determinar la banda prohibida[15].

En la actualidad en el campo de la nanotecnología, los NaTNT han mantenido gran auge, siendo el estudio de las propiedades estructurales y morfológicas el centro de las investigaciones realizadas[16]–[19], esto con la finalidad de obtener la suficiente información para poder brindar aplicaciones óptimas en las diferentes áreas de estudios. El grupo del laboratorio de catálisis de la Facultad de Ciencias Químicas ha realizado estudios de aplicación de los NaTNT en catálisis heterogénea[20].

Los catalizadores heterogéneos son de gran importancia, ya que permiten convertir la materia prima en productos químicos con gran utilidad, también es posible obtener combustibles de

manera más económica, eficiente y favorable para el medio ambiente. La catálisis heterogénea al igual que la nanotecnología tiene como campos de estudio y desarrollo el sector industrial y el medio ambiente, siendo esta una de las principales razones por la que estas áreas están fuertemente ligadas[21]. El estudio de este tipo de catálisis ha brindado dos premios nobel: Irving Langmuir en 1932 y Gerhard Ertl en 2007.

Las condiciones en la catálisis pueden ser muy agresivas y extremas, por lo que es muy importante que el catalizador ya sea en su fase activa o en el soporte, no se degrade, colapse, o cambie de fase o estructura a la temperatura y presión típica de reacción.

Actualmente ha crecido el interés del estudio a alta presión de diferentes materiales tales como: metales, semiconductores, proteínas, etc., debido a que permiten variar de forma continua la estructura y el entorno de la coordinación de la red atómica, además de ofrecer la posibilidad de obtener información inaccesible por cualquier otro medio[22]–[26].

En la CIACyT se han realizado investigaciones sobre nanomateriales sometidos a alta presión hidrostática caracterizados por espectroscopia Raman in situ, Rodríguez-Aranda[27] estudió el espectro Raman de  $\alpha$ -GaN bajo alta presión hidrostática y obtuvieron los parámetros de Grüneisen de este material, además Espinosa-Vega[28] realizó un estudio sistemático de SWCNT bajo alta presión, con el modo RBM fue posible estimar el diámetro de los CNT cuando se sometieron a presión, además encontró que el comportamiento del corrimiento Raman en función de la presión del modo RBM obedece a una curva alométrica.

En años recientes se han realizado trabajos de investigación de NaTNT sometidos a alta presión hidrostática caracterizado por espectroscopia Raman, Tian et al[29] encontró que los NaTNT tienen dos transiciones de fase a 4.2 Gpa y a 16.7 Gpa, con base en la aparición de

una nueva banda Raman y a la debilitación del espectro Raman, respectivamente. Por otro lado Xu et al.[30] investigó la estabilidad de los NaTNT usando una celda de diamante de alta presión (Diamond Anvil Cell, DAC) y XRD en un sincrotrón, el concluye que los NaTNT colapsan a los ~15 Gpa y que alrededor de 30 Gpa los NaTNT tienen una transformación a una fase amorfa.

En esta tesis se aplicó la técnica de alta presión mediante una DAC con análisis de espectroscopia Raman in situ; se analizó la dependencia de la frecuencia de los modos Raman con respecto la presión de tres de las bandas características de los NaTNT y los NaTNT+K (~275  $\text{cm}^{-1}$ , ~440  $\text{cm}^{-1}$  y ~905  $\text{cm}^{-1}$ ), además se analizaron los espectros Raman después de las corridas de alta presión. Este trabajo se realizó con la finalidad de darle respuesta a temas de investigación científica de los NaTNT que aún quedan abiertos para la discusión, como la fase cristalina, la asignación correcta de los modos Raman y la presión a la que los NaTNT Todavía pueden soportar sin colapsarse o cambiar de fase cristalina. Por todas estas razones expuestas anteriormente es que surge la motivación de realizar este proyecto de tesis y así realizar aportaciones en estos tópicos de discusión.

Por otro lado, diversos grupos de investigación han encontrado de gran interés el estudio de nanocompositos de nanotubos de carbono CNT con óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ ) como es el caso de CNT- $\text{TiO}_2$ [31] o CNT- $\text{ZnO}$  debido a que pueden ser utilizados en distintas áreas, por ejemplo se han utilizado como biosensores [32], sistemas de almacenamiento de energía[33], aplicaciones fotovoltaicas entre otras.

Se han realizado diferentes síntesis de NaTNT con nanotubos de carbono multicapa (MWCNT-NaTNT), los cuales fueron utilizados como biosensores electroquímicos y mostraron buena respuesta sensorial.[34]

En este trabajo se sintetizaron nanocompositos de SWCNT con NaTNT (CNT-NaTNT), se han realizado caracterizaciones de Raman, XRD y microscopia electrónica mostrando que tanto los NaTNT y como los CNT se encuentran presentes en el nanocomposito, los resultados preliminares sugieren que este nanocomposito podría tener propiedades de ambos materiales (CNT y NaTNT), sin embargo aún hay propiedades de este nanocomposito que no han sido totalmente exploradas, lo que deja abierto el tema para investigaciones a futuro.

# CAPITULO 2

## 2. ANTECEDENTES

## **2. Antecedentes**

### **2.1 Nanotubos de Titanatos**

#### **2.1.1 Nanotubos de Titanatos de Sodio**

En los años recientes los nanotubos sintetizados a partir de  $\text{TiO}_2$  han sido de gran interés para la comunidad científica, debido a las múltiples aplicaciones que se han encontrado y a que las propiedades de los nanotubos son diferentes y mejores que las del precursor (anatasa, rutilo o brookita). Como el área superficial se incrementa en un factor de 15 lo que hace que los NaTNT sean muy atractivos para utilizarlos en procesos de catálisis. Sin embargo, la estructura cristalina sigue siendo tema de controversia entre diferentes grupos de investigación. Es bien sabido que las propiedades de las estructuras dependen fuertemente de su tamaño y forma, por lo que es de vital importancia controlar el tamaño y la morfología para darles una aplicación óptima [5].

La síntesis alcalino-hidrotérmica alcalina introducida por Kasuga et al.[8] para la producción de nanotubos de titanatos ha sido ampliamente utilizada. La síntesis se realiza mezclando polvos de  $\text{TiO}_2$  en soluciones concentradas de NaOH. Posteriormente se coloca la suspensión en una autoclave a una temperatura alrededor de los  $100^\circ\text{C}$  por un tiempo que varía de 20 a 72 horas según sea la concentración de la sosa, después la pasta resultante es lavada con agua desionizada y/o una solución poco concentrada de HCl. Existen otros métodos para hacer síntesis de nanotubos a partir de dióxido de titanio, uno de ellos es el proceso de sol-gel [35], la oxidación anódica como lo señalan Gong et al. [36] y por asistencia de microondas como lo hace Manique et al.[37].

La formación de nanotubos se da con condiciones alcalinas hidrotérmicas de polvos de  $\text{TiO}_2$ , la formación de cuatro morfologías (nanotubos, nanobarras, nanolistones y nanofibras) se pueden obtener variando condiciones de temperatura, concentración y el tiempo de síntesis. Morgan et al. [38] proponen un diagrama en el que varían condiciones de síntesis en el que se ilustra diferentes fases morfológicas para los productos resultantes, siendo las morfologías mencionadas anteriormente las obtenidas en función de la concentración de  $\text{NaOH}$  vs temperatura como lo muestra la figura 2.1.1

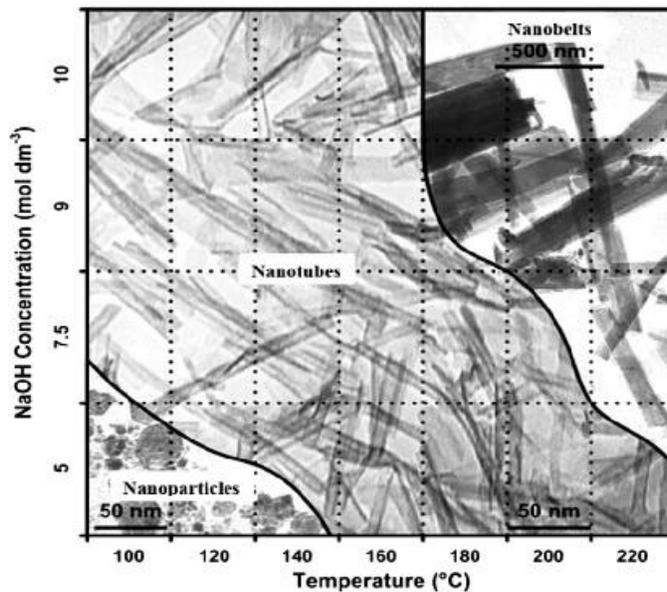


Figura 2.1.1. Diagrama de fase morfológico de  $\text{TiO}_2$  indicando regiones de formación de nanoestructuras después de 20 horas y del tratamiento hidrotérmal [38].

### **2.1.2 Síntesis hidrotermal**

Esta técnica ha sido utilizada por décadas debido a las ventajas que ofrece como lo son: rendimientos en los productos del 100%, homogeneidad del producto final, así como fases cristalinas bien definidas. Surge en el siglo XIX y se estableció como una técnica de carácter industrial en el siglo XX. En la actualidad esta técnica es muy recurrida para la síntesis de nanoestructuras de carácter orgánico como inorgánico.

La síntesis hidrotermal o alcalino hidrotérmica tiene la capacidad de ser una síntesis en un solo paso bajo condiciones de temperatura moderada ( $T < 300^\circ\text{C}$ ) en diferentes campos. Se basa en una reacción química en agua por encima de temperatura ambiente y presión en un sistema sellado (cerrado). En este sistema, el estado del agua está entre líquido y vapor, y es llamado como fluido supercrítico. La síntesis hidrotérmica es normalmente hecha en autoclaves con o sin líneas de teflón, se mantienen con temperaturas controladas y/o presiones con la reacción en soluciones acuosas. La temperatura puede incrementarse arriba del punto de ebullición del agua, alcanzando la presión de vapor de saturación. La temperatura y la cantidad de solución colocada en la autoclave determinan ampliamente la presión interna producida. Este es un método que es extensivamente usado para la producción de partículas en la industria cerámica.

El método hidrotermal para sintetizar Nanopartículas a partir de  $\text{TiO}_2$  ha sido estudiado por algunos grupos de investigación, ya que con este tipo de síntesis es posible recuperar nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  a través de los precipitados peptizados del precursor [39]. Otra forma de obtención es mediante la preparación de la reacción hidrotermal de un alcóxido de titanio en una solución acida de etanol-agua[40]. Se han sintetizado nanobarras[41] y también nanoalambres de  $\text{TiO}_2$ [42].

### **2.1.3 Estructura cristalina de los nanotubos de titanatos de sodio**

Existen diferentes propuestas para la asignación de la estructura cristalina de los nanotubos de Titanatos. Esta diferencia se debe a que con los métodos de caracterización como rayos-X, Raman y microscopía electrónica, hay ensanchamiento de los picos, traslape en las bandas, y/o distancia interplanar muy similares, por lo que es complicado dar una lectura única de estas estructuras. En el caso del  $\text{TiO}_2$  hay 3 tipos de estructuras cristalinas: Anatasa, rutilo y broquita. Diferentes factores como el calentamiento de la muestra para calcinar las impurezas, tratamientos con ácidos para lavar y/o regular el pH, el voltaje del microscopio electrónico, la potencia del láser con el que se hacen las mediciones ópticas, pudieran estar ocasionando un cambio de fase cristalina. Todos estos factores han provocado que exista controversia y sea motivo de debate el poder asignar la estructura cristalina de estas nanoestructuras. En la tabla X.1 se pueden observar las diferentes fases cristalinas propuestas por algunos grupos de investigación.

Morgado et al.[19] Propone una formula general para estas nanoestructuras de la forma de trititanatos  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , donde  $0 < x < 2$  y  $n < 1.2$  en donde ellos aseguran que el contenido de sodio tiene un papel fundamental en la velocidad de formación y de deshidratación dando lugar a la transformación de fases en  $\text{TiO}_2$  (B), anatasa o hexatitanatos  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [43].

**Tabla 2.1.3** Estructuras cristalinas propuestas para los nanotubos de titanatos

Autor	Año	Fase propuesta
Kasuga et al.[44]	1999	Anatasa- $\text{TiO}_2$
Du et al.[45]	2001	Tritanatos $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$
Suzuki y Yoshikawa[46]	2004	$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Sun y Li[47]	2003	$\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$
Nakahira et al.[48]	2004	$\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Ma et al.[49]	2003	$\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_{4-x/4}$

### 2.1.4 Formación de los nanotubos de titanatos de sodio

El entendimiento del proceso de formación de los NaTNT ha sido un tema de estudio de diferentes grupos de investigación, Chen et al.[50] señalan que los resultados de la transición partícula a nanotubos puede explicarse así: la anatasa tetragonal se puede escribir en términos de distorsión como cadenas de octaedros de  $\text{TiO}_6$ , cada  $\text{Ti}^{4+}$  es rodeado por un octaedro de seis  $\text{O}^{2-}$  (iones). Dos enlaces Ti-O son más largos (0.1980 nm) mientras que los otros 4 son más cortos (0.1934nm). La coordinación de números de  $\text{O}^{2-}$  con  $\text{Ti}^{4+}$  es tres. La presencia de NaOH muy concentrado provoca la formación de grupos  $\text{OH}^-$  que atacan y rompen los enlaces más largos de Ti-O pero a los más cortos no, formando láminas de  $(\text{Ti-O})_n$ , donde los grupos  $\text{OH}^-$  y  $\text{Na}^+$  se conectan con los Ti y O opuestos como lo muestra la figura 2.1.4.

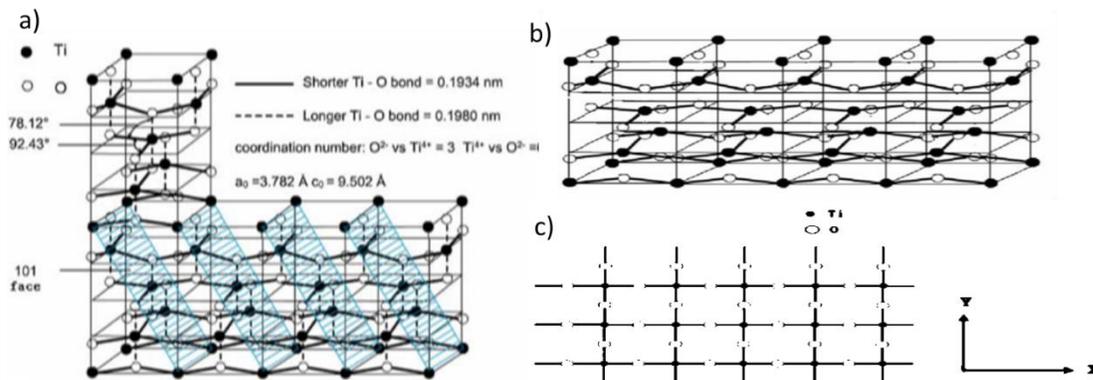


Figura 2.1.4. Cristal de anatasa  $\text{TiO}_2$ : a) celda tetragonal de  $\text{TiO}_2$ ; b) rompimiento de los enlaces largos de Ti-O; c) vista de una lámina [50].

Por otro lado, Du et al., [45] proponen haber encontrado formación de nanotubos de Titanatos desde el tratamiento de  $\text{TiO}_2$  con la solución acuosa de NaOH. Un mecanismo propuesto en 3D de los nanotubos de Titanatos de sodio es propuesto por Wang et al [51]. Se ha tratado como un proceso de formación de varias etapas en donde de manera general se puede resumir como una lenta disolución de un material  $\text{TiO}_2$  dentro de una solución de NaOH en el que se van formando nanohojas que para llegar a un estado de equilibrio tienden a enrollarse dando lugar a la morfología tubular.

### 2.1.5 Estabilidad estructural de los NaTNT

Los nanotubos de Titanatos han sido atractivos para diversas aplicaciones e incluso algunas en las cuales las condiciones fisicoquímicas pueden ser muy agresivas por lo que su estabilidad podría verse afectada. Está claro que al buscar una aplicación óptima para los nanotubos de Titanatos es necesario reunir la mayor cantidad de información sobre estos

nanotubos operando de manera estable por lo que información como el rango de operación del pH, temperatura y presión pueden ser de gran utilidad. Hemos mencionado que los nanotubos son termodinámicamente metaestables si las condiciones de síntesis son variables como se muestra en la figura 2.1.5 que es un diagrama presentado por Bavykin et al.[52] en el que se presentan diferentes rutas de operación para obtener diferentes estructuras de Titanatos, observando que las condiciones de temperatura, concentración de NaOH y tiempo de reacción influyen sobremanera en el resultado de la nanoestructura.

En cuanto la estabilidad térmica de los nanotubos podría pensarse que los resultados presentados por los diferentes grupos son endeblez e inconsistentes entre ellos, sin embargo, estas diferencias pueden ser atribuidas a que cada grupo presentan estudios de nanotubos de titanatos con diferentes diámetros, longitudes, contenidos de sodio, tiempo de reacción, tipo de lavado y temperatura de calcinación.

Existen diferentes técnicas para caracterizar la estructura cristalina de los nanotubos, la espectroscopia Raman ha sido utilizada para hacer estudios *in situ* de los nanotubos de Titanatos aumentando la temperatura y modificando la atmósfera de medición para establecer una correlación entre el cambio de los modos vibracionales y su estabilidad. Cortés-Jácome realizó un estudio de espectroscopia Raman en el que modifica las condiciones de medición y concluye que la estabilidad de los nanotubos depende de la atmósfera de calentamiento[53]. En otro estudio realizado con Raman *in situ* aumentado la temperatura en los que Gajovic et al. Revelan que la estabilidad térmica depende de la cantidad de cationes de  $\text{Na}^+$  que se intercambian con  $\text{H}^+$  siendo los nanotubos que contienen mayor cantidad de  $\text{Na}^+$  los más estables térmicamente[54].

Santos-López[20] realizó estudios de nanotubos de titanatos mediante rampas de calentamiento en tres flujos de gases: nitrógeno, oxígeno e hidrógeno. Concluye que la

morfología tubular es mantenida a 600 °C. Los espectros Raman mostraron corrimientos hacia las bajas frecuencias, y se observa que la estructura cristalina se da en función de la atmósfera de tratamiento térmico, los cambios fueron observados a partir de los 700 °C aunque estos cambios fueron más evidentes hasta que la muestra se enfrió a temperatura ambiente. También se concluye que el espectro Raman de nanotubos calentados en atmósfera de nitrógeno la estructura cristalina es correspondiente a  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  mientras que las muestras calentada en atmósferas de oxígeno e hidrógeno corresponden a hexatitanatos de sodio  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  en bulto.

Xu et al.,[30] Realizaron un estudio para determinar la estabilidad de los nanotubos sometidos a alta presión y temperatura, utilizaron la técnica de difracción de rayos-X y difracción de rayos-X (XRD) de energía dispersa (EDXRD). Los resultados mostraron que los nanotubos fueron estables hasta temperaturas alrededor de 400°C ya que el recocido a estas temperaturas provoca que los nanotubos se aplanen y se abran, promoviendo una transición de fase de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  a  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  encontrando una fase intermedia  $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$ . Los estudios de alta presión realizados con una DAC mostraron que los nanotubos colapsaron a 15 Gpa y finalmente llegaron a una fase amorfa a los 30 Gpa. En este trabajo se concluye que los nanotubos de Titanatos son mecánicamente más fuertes que los CNT.

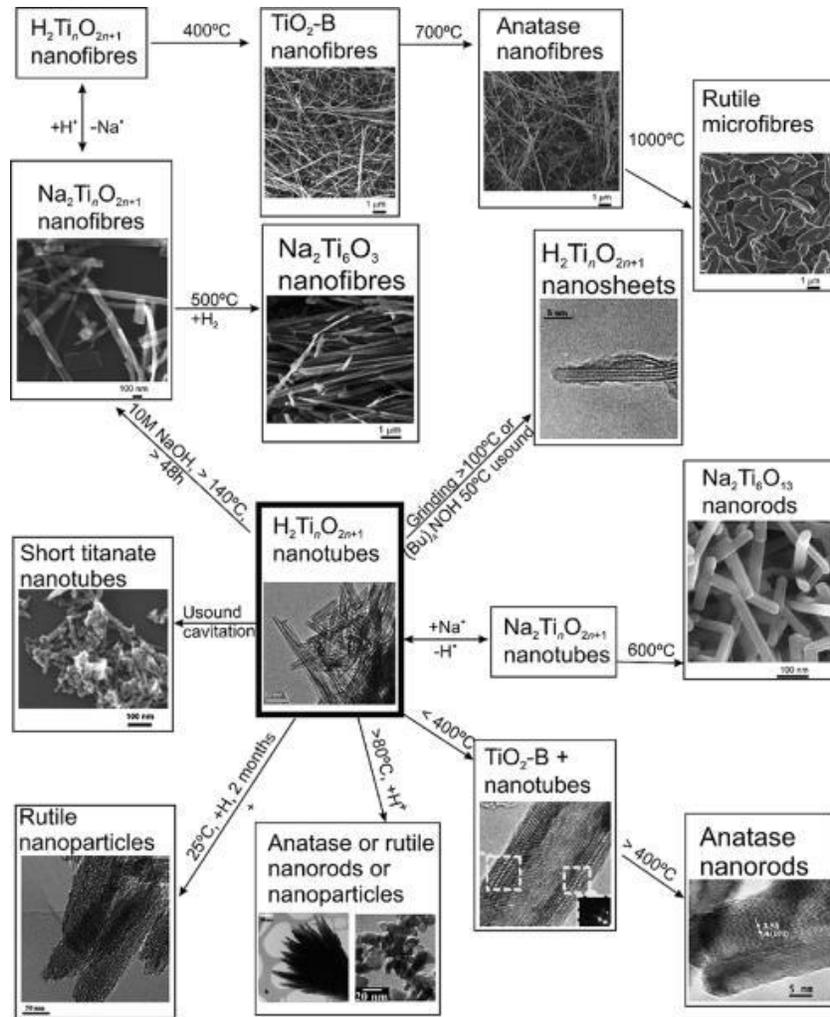


Figura 2.1.5. Diagrama que muestra las diferentes transformaciones estructurales y químicas de nanotubos variando las condiciones de tratamiento[52].

## 2.2 Aplicaciones de los nanotubos de titanatos

### 2.2.1 Campos de aplicación de los titanatos

Diferentes grupos de investigación han realizado distintos estudios tratando de elucidar alguna aplicación óptima para los NaTNT y/o modificaciones, conforme se han ido “desnudado” las propiedades de este material han surgido una extensa variedad de pruebas realizadas. En la nanomedicina [55], Fernández-Werner et al., [56] propone un modelo simulado por DFT para el almacenamiento de energía, otros autores los han utilizados como

soporte o catalizadores [43], [52], Santos-López et al.,[11] realizaron modificaciones en los cationes de los NaTNT por el método de impregnación húmeda incipiente para modificar la basicidad del material y correlacionarla con la eficiencia en pruebas de hidrolisis. Muchas investigaciones han hecho hincapié en fotocatalisis pero al parecer es una propiedad que no hereda del dióxido de titanio fase anatasa o rútilo, normalmente hay que realizarles post-tratamientos térmicos para recuperar esta capacidad, otras aplicaciones que han sido reportadas son: en fotoquímica y como celdas solares sensibilizadas en seco [57]. En la tabla 2.2.1 se observan algunas aplicaciones realizadas por diferentes grupos de investigación y en diferentes campos[58].

**Tabla 2.2.1.** Muestra algunas de las diferentes aplicaciones de los NaTNT

Reference	Tratamiento	Aplicación	Aportación
Wang et al.[10]	Soporte de ácido bencénico	Capacidad de dispersión	El ácido bencénico puede dispersarse en mono capas en la superficie de los TNT
Li et al.[59]	ninguno	Baterías con iones de litio	La descarga inicial fue más larga que la del TiO <sub>2</sub> por un factor de 30-50
Kasuga. [12]	Ca-TNTs	biocompatibilidad	Se generó un hueso después de 7 días en una rata
Hu et al.[13]	Pd soportado en TNTs carbonizados	conductividad	La conductividad es aumentada en un factor de 1.5-3 con respecto Pd/C
Yu and Zhang.[14]	Oxido de vanadio /Titanatos	Capacitancia	Tiene mejor respuesta de capacitancia que los de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Tokudome y Miyauchi.[15]	TNTs dopados con Nitrógeno	Determinación de la banda prohibida	Los índices de refracción son más bajos que películas delgadas de TiO <sub>2</sub>

## **2.3 Técnica de alta presión**

### **2.3.1 Presión como variable experimental**

La presión como variable experimental puede proporcionar una visión única de las estructuras electrónicas y de las propiedades ópticas de los sistemas que se desean caracterizar, permitiendo variar de forma continua la estructura y el entorno de coordinación. También es posible estudiar una determinada composición química en un amplio rango de condiciones estructurales y de enlace. Permite obtener fases y estados electrónicos inaccesibles a través de otros medios. Por lo tanto, materiales que son sometidos a alta presión pueden brindar información sobre sus interacciones intermoleculares, transiciones de fase, cambios estructurales y conversión de semiconductores a metales. Las técnicas más eficaces para obtener esta información son la espectroscopia Raman e infrarrojo. Cuando se induce presión en los materiales se puede observar corrimientos en las bandas Raman y cambio en la intensidad, lo que puede ser muy útil para identificar la naturaleza del fonón y realizar una correcta asignación de las bandas de vibración[60].

### **2.3.2 Celda de diamante (DAC)**

La invención de la DAC (Diamond Anvil Cell) tuvo lugar en el año 1958, en la Sección de Microestructuras y Constitución de la división de productos minerales del Buro Nacional de Estándares. La primera aplicación que se le dio a este dispositivo fue para obtener el espectro infrarrojo de absorción modificando la presión de:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ , ferrita, hielo y  $\text{CaCO}_3$ .

Se observó en el caso de la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) que la absorbancia de las bandas disminuía al incrementar la presión lo que se correlacionó con la disminución del enlace C-O[61].

La técnica de alta presión requiere de un dispositivo que pueda transmitir presión a la muestra que se desea analizar este tipo de dispositivo puede ser una celda de diamante DAC. Debido a que las técnicas de análisis que se emplean son Raman, Infrarrojo y XRD es necesario que el dispositivo contenga una ventana que cuente con la suficiente dureza y transmita la luz irradiada en la longitud de onda que se esté utilizando. En el caso de la DAC el material seleccionado es el diamante tipo Iia, el cual es el material con mayor dureza conocido, baja fluorescencia y el más recomendado para estudios ópticos ya que presenta muy pocas impurezas, esto es debido a que tiene bandas de absorción centradas en 3 micras y de 4 a 5.5 micras y son transparentes al lejano infrarrojo.

### **2.3.3 Aplicaciones de alta presión**

Ya que con la alta presión se modifica la estructura molecular de los compuestos, esta herramienta puede ser también de gran utilidad en la síntesis de nuevos compuestos orgánicos, incluidos nuevos fármacos, ya que en áreas como la medicina es precisamente la conformación de la molécula, en muchos casos, lo que determina que un medicamento actúe con éxito o no sobre el causante de una enfermedad.

El estudio del agua es otro campo de investigación, ya que, sistemas con alto contenido de agua si son sometidos a alta presión pueden modificar su punto de fusión, lo que permite hacer estudios de estos sistemas por debajo de los  $0^\circ\text{C}$  sin que se congelen.

Además a las aplicaciones mencionadas podríamos agregar áreas como: tecnología de alimentos, estudio de terremotos, petrología y mineralogía por mencionar algunas[62].

# **CAPITULO 3**

## **3. METAS Y OBJETIVOS**

## 3. Metas y objetivos

### 3.1 Hipótesis

El estudio de las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de los NaTNT y K+NaTNT sometidos a alta presión permitirá evaluar el potencial sobre la estabilidad de los nanotubos y posibles cambios de fase cristalina que sufren éstos a condiciones extremas.

### 3.2 Objetivo general

Determinar las propiedades termodinámicas de los nanotubos de Titanatos y sus modificaciones bajo alta presión.

### 3.3 Objetivos específicos

- Sintetizar nanotubos de Titanatos de sodio con la técnica hidrotermal.
- Caracterizar con espectroscopia Raman los NaTNT y NaTNT+K (TNT) a presión atmosférica.
- Caracterizar con microscopia electrónica los TNT a presión atmosférica.
- Realizar las corridas de presión con la celda de diamante de los TNT y obtener los espectros Raman *in situ*.
- Caracterizar con microscopia electrónica los TNT después de que fueron sometidos a las corridas de presión.

# CAPITULO 4

## 4. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

## **4. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES**

En este capítulo se mencionan los procedimientos de preparación de los materiales utilizados en este trabajo y se describen las técnicas de caracterización utilizadas, así como las condiciones de operación de los diferentes equipos.

### **4.1 Síntesis de Nanotubos de Titanatos de Sodio**

#### **4.1.1 Nanotubos de Titanatos**

Los Nanotubos de titanatos de sodio NaTNT fueron sintetizados con el precursor de  $\text{TiO}_2$ , fase anatasa (Sigma-Aldrich) y una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 10 M bajo condiciones hidrotérmicas de reacción. Ocho gramos de  $\text{TiO}_2$  fueron suspendidos en una solución de NaOH 10 M, la suspensión se colocó en un vaso de teflón de capacidad de 500 ml y se agitó durante 30 minutos. Después el vaso de teflón se colocó en el interior de la autoclave para cerrar herméticamente el sistema. La temperatura del sistema de reacción se incrementó mediante rampas de calentamiento hasta lograr la temperatura de 130 °C e iniciar el período de síntesis de 60 horas.

Al concluir el tiempo de reacción el sistema de calentamiento se apagó y enfrió de forma natural hasta llegar a temperatura ambiente. El producto obtenido en la autoclave fue filtrado y lavado con agua desionizada de 10 a 20 veces. Finalmente, el polvo fue secado a 70 °C en una estufa por un tiempo de 12 horas y calcinado posteriormente a 400 °C en un reactor de cuarzo en atmósfera oxidante por un lapso de 4 horas.

## **4.1.2 Modificaciones con potasio**

### **4.1.2.1 Impregnación Húmeda**

Los nanotubos de Titanatos de sodio modificados con potasio (NaTNT+K) fueron preparados por el método de impregnación húmeda incipiente. Santos-López [20] eligió el 10% de la carga teórica para cada uno de los cationes a soportar en los NaTNT. La técnica de impregnación húmeda incipiente y un tratamiento térmico se utilizó para incorporar la fase activa y generación de sitios básicos en los nanotubos de Titanatos de sodio. En el procedimiento de impregnación el volumen que contiene el precursor de la fase activa es igual al volumen de poro del soporte, con la sal precursora disuelta se procedió a agregar gota a gota la solución al soporte hasta lograr el punto de mojado incipiente del material. La sal precursora para realizar la impregnación fue nitrato de potasio. Los catalizadores preparados se secaron a 70 °C por 6 horas y calcinados a 500 °C por 4 horas.

### **4.1.2.2 Intercambio Iónico**

Esta modificación de cationes de ( $\text{K}^+$ ) por ( $\text{Na}^+$ ) se realizó utilizando la metodología de intercambio iónico. Se preparó una solución acuosa 0.1 M de KOH aforada a 100 ml. Se agregó 1 g de NaTNT a la solución que se dejó en agitación magnética a temperatura ambiente durante 24 horas, los polvos fueron recuperados por filtración y secados en estufa a 110 °C durante 2 horas, la muestra fue calcinada a 400 °C en cápsulas de porcelana en atmosfera de aire.

## **4.2 Síntesis de los nanocompositos**

### **4.2.1 Síntesis de nanotubos de CNT-NaTNT (Lote #1)**

Los nanotubos de titanatos mezclados con nanotubos de carbono SWCNT (CVD, Nanolab) logrando así el nanocomposito (CNT-NaTNT) fueron sintetizados bajo condiciones hidrotermicas de reacción, 0.1 g de CNT fueron suspendidos en 190 ml de agua desionizada, 10 ml de dodecil de sulfato de sodio 1 M fueron agregados en la solución para dispersar los CNT, en seguida la solución se sonicó en un baño ultrasónico por 5 minutos, la solución se dejó en agitación magnética y 5 g de  $\text{TiO}_2$  de Nanopartículas de anatasa (Sigma-Aldrich) fueron suspendidos en la solución, acto seguido 200 ml 20 M de NaOH fueron agregados a la solución, la mezcla se dejó agitando por 30 minutos para finalmente vaciarlo en un vaso de teflón y colocarlo en la autoclave para cerrar herméticamente el sistema. La temperatura del sistema de reacción se incrementó mediante rampas de calentamiento hasta lograr  $120^\circ\text{C}$  por 30 horas.[63]

Una vez concluido el tiempo de síntesis el sistema de calentamiento se apagó y enfrió de forma natural hasta llegar a temperatura ambiente. Se obtuvieron 2 productos en la autoclave: El de color gris oscuro (L1-A) que se encontró suspendido en la solución y otro con un color gris claro (L1-B) que se encontró precipitado en el recipiente de teflón.

Los productos fueron lavados con agua desionizada de 10-20 veces para bajar el pH y finalmente los polvos se secaron en la estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 12 horas.

#### **4.2.2 Síntesis de nanotubos de CNT-NaTNT (Lote #2)**

Para la realización de este segundo lote a partir de los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT, ARC Discharge) tomados como materia prima, se realizó un pretratamiento de dos etapas, la primera fue una oxidación fuerte y la segunda más débil. Para la primera oxidación se utilizó  $\text{HNO}_3$  65.3 % en peso (14.83 M), en un matraz de 3 bocas de 1000 mL. El calentamiento en las dos oxidaciones fue por medio de una mantilla de calentamiento controlada por un reóstato de 120 V. Durante el calentamiento el matraz de 3 bocas se cubrió con aluminio para lograr un calentamiento homogéneo. Se pesaron 0.4 g de SWCNT y se dispersaron por medio de un baño ultrasónico durante 1-2 min. Se mantuvo durante 4 horas en reflujo a una temperatura de  $95^\circ\text{C}$  a volumen constante por medio de la condensación de una mezcla azeotrópica  $\text{HNO}_3$  y agua. La muestra se dejó en una campana hasta que después de 45 minutos llegó a temperatura ambiente, después se centrifugó 2 veces a 5000 rpm por 15 min. Se decantó el sobrenadante y el material de esta primera oxidación se puso en una estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 12 horas, se realizaron 2 lavados con agua desionizada y uno último con  $\text{HNO}_3$  diluido 1:10, que es la segunda oxidación, en ésta se utilizó una solución de  $\text{HNO}_3$  2.6 M donde se colocaron los SWCNT de la primera oxidación, en una la relación de volumen ácido/ mg SWCNT de 0.50 [mL/mg] como lo indica Lordi et al[64]. Se mantuvo la suspensión en reflujo durante 4 horas. Se enfrió a temperatura ambiente. Se centrifugo 2 veces a 5000 rpm durante 15 minutos. Se utilizó 0.1 g de SWCNT oxidados y se colocaron en 200 mL de agua destilada en agitación magnética para lograr una buena suspensión. La mezcla fue transferida a una autoclave de Teflón con presión autogénica, se le agregaron 5 g de  $\text{TiO}_2$  (anatasa) y 200 mL de NaOH a una concentración 20 M. Se dejó durante 30 h a

120°C. Se realizaron lavados, para remover los excesos de sodio y bajar el pH (10), finalmente el secado la muestra se realizó en un horno a 110°C por 12 horas[64].

### **4.3 Espectroscopia Raman**

La Espectroscopia Raman es una técnica basada en luz, que proporciona en poco tiempo información química y estructural de la materia se pueden analizar compuestos de tipo orgánico como inorgánico para realizar su identificación. La espectroscopia Raman está basada en el fenómeno de esparcimiento inelástico de la luz [65]. La técnica de Raman es muy utilizada en áreas como ingeniería de semiconductores para la identificación de los materiales y en química para la identificación de moléculas. Esta técnica se basa en hacer incidir sobre la muestra un haz de radiación monocromática para producir esparcimiento elástico e inelástico de la luz provocado por dicha muestra. El análisis realizado mediante esta técnica es no invasivo y no destructivo además de que la muestra no necesita alguna preparación previa y por ende la muestra no sufre ninguna alteración al ser analizada.

La radiación incidente interactúa con la materia y genera cambio de energía en los orbitales de los átomos de la muestra, esta radiación crea un nuevo estado llamado “estado virtual”. Como este nivel de energía no es un estado estable, se reemite un fotón rápidamente. En este procedimiento se presentan dos tipos de esparcimiento, esparcimiento elástico conocida como esparcimiento Rayleigh y esparcimiento inelástico conocido como esparcimiento Raman. El suceso con mayor probabilidad es el esparcimiento Rayleigh, éste no cambia la longitud de onda de la radiación reemitida. Una pequeña parte de la radiación reemitida a diferente longitud de onda es debido al esparcimiento inelástico, dicha radiación es conocida como esparcimiento Raman. En este caso, el proceso de esparcimiento induce movimiento

molecular y, consecuentemente, se puede presentar un intercambio de energía de fotón-molécula y viceversa. El esparcimiento Raman es un proceso muy poco probable ya que solo una millonésima parte de los fotones incidentes son esparcidos de manera inelástica [65].

### **4.3.1 Explicación del efecto Raman**

En el año de 1928 el físico hindú Chandrasekhara Venkata Raman motivado por los estudios realizados previamente por Rayleigh sobre el esparcimiento de la luz. Describió un fenómeno sobre la dispersión inelástica de la luz que permitió el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares, este fenómeno fue denominado como **efecto Raman**. En el año de 1930 el físico hindú fue galardonado con el premio nobel de física por el descubrimiento de este fenómeno. La caracterización realizada por espectroscopia Raman básicamente se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  a la muestra sobre la que se desea determinar las características moleculares. Más del 99 % de radiación esparcida presenta la misma frecuencia que la radiación inicial y menos del 1% presenta una diferencia en la frecuencia, lo cual es resultado de la interacción de la radiación electromagnética con la muestra. La luz que al interactuar con la muestra es esparcida con la misma frecuencia  $\nu_0$  que la de la radiación incidente se conoce como esparcimiento Rayleigh y no genera información sobre la composición de la muestra. La luz dispersa que presenta diferentes frecuencias a la de la luz incidente, es la que nos brinda información molecular sobre la muestra. Este fenómeno es lo que se conoce como dispersión inelástica de la luz o efecto Raman. Al efectuarse el efecto Raman se generan nuevas frecuencias  $+\nu_r$  y  $-\nu_r$  (frecuencias Raman) las cuales son características de la naturaleza físico-química del material pero independientes de la radiación incidente[66]. Los cambios de frecuencia que originan las bandas Raman son

correspondientes a variaciones de energía. Las moléculas están sometidas a constantes movimientos vibratoriales como rotacionales, se puede determinar la frecuencia de oscilación en función de la masa y la carga de las moléculas, ya que a cada uno de los movimientos vibratoriales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular[67]. Al realizar una medición por espectroscopia Raman estos son los fenómenos que suceden:

- Efecto Rayleigh: si el resultado de la interacción del fotón-molécula es esparcido a la misma frecuencia que el incidente.
- Efecto Raman: si el resultado de la interacción fotón-molécula es dispersado a diferente frecuencia que el incidente. Puede dividirse en dos fenómenos:
  - 1.- si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente ( $\nu_0 - \nu_r$ ), se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, este fenómeno es conocido como Raman Stokes.
  - 2.- si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente ( $\nu_0 + \nu_r$ ), se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón, este fenómeno es conocido como Raman anti-Stokes.

La fluorescencia es otro fenómeno que puede ocurrir al incidir un haz de luz sobre la muestra. Los fenómenos de dispersión Raman y fluorescencia no están relacionados, ya que en la fluorescencia la molécula absorbe totalmente al fotón incidente, mientras que en el efecto Raman el fotón nunca resulta absorbido, sino que perturba a la molécula y le induce a tener una transición electrónica. El efecto de la fluorescencia puede llegar a enmascarar las bandas Raman, por lo que resultaría de gran utilidad medir el espectro anti-stokes ya que a estas

frecuencias, aunque la señal Raman es más débil, también el efecto de la fluorescencia es menor por lo que podrían observarse más definidas las bandas anti-stokes[68].

Lo mencionado anteriormente se explica en el diagrama de Jablonsky, figura 4.3.1 [69]. Es necesario señalar que el conjunto de valores  $\nu_r$  es único de cada material o molécula por lo que muchos autores le llaman “huella digital de Raman” debido a que es único e irrepetible.

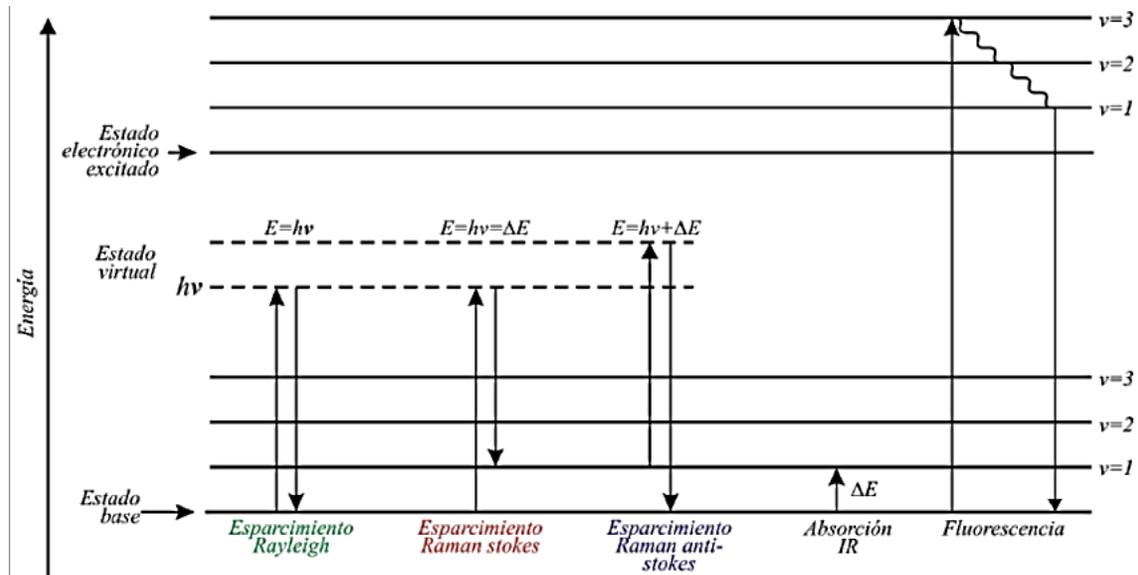


Figura 4.3.1. Transiciones energéticas de un electrón. En su decaimiento se emiten tres fotones dando lugar al esporcimiento Rayleigh, y la dispersión Raman (anti-Stokes y Stokes)[69].

### **4.3.2 Tipos de ruido en las mediciones Raman**

Al realizar mediciones Raman existe información no deseada que se genera por la electrónica del instrumento o alguna fuente externa figura 4.3.1. Estas señales indeseadas se conocen como “ruido” y no proporcionan información de utilidad sobre la muestra. Los tipos de ruido más habituales al hacer mediciones Raman son [70]:

- **Ruido de disparo:** es un tipo de ruido electrónico, se genera cuando el número finito de partículas que transportan energía es lo suficientemente pequeño para dar lugar a la aparición de fluctuaciones estadísticas apreciables en una medición de Raman.
- **Ruido de la muestra:** El ruido generado por la muestra incluye emisiones ópticas no deseadas y generadas por la misma como es el caso de la fluorescencia. En los espectros Raman la fluorescencia suele presentarse como una curva que aumenta la intensidad de la línea base y suele rebasar la intensidad de la bandas Raman por lo que este tipo de ruido suele enmascarar la información del material. También se puede considerar de este mismo tipo de ruido, el hecho de que la muestra no sea homogénea ya que la medición en un punto no sería representativa de toda la muestra.
- **Ruido por el instrumento:** este ruido es generado por la instrumentación empleada en la recolección de los datos, depende específicamente de la eficiencia del detector con la longitud de onda.
- **Ruido por fuentes externas:** este ruido generalmente se genera por alguna fuente de luz externa que contamina la señal. Este tipo de ruido se llama ruido cósmico.

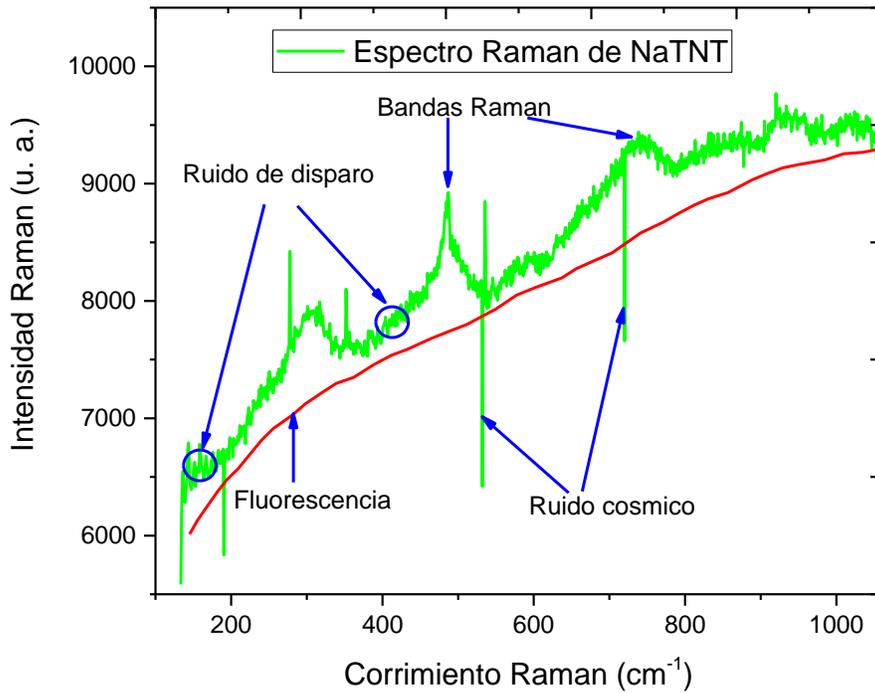


Figura 4.3.1. Espectro Raman de los NaTNT donde se observan diferentes tipos de ruido que pueden estar presentes al realizar una medición.

Cabe señalar que el corrimiento de las longitudes de onda Raman respecto a la longitud de onda incidente  $\nu_0$  es independiente de esta última y por ello suele tomarse este desplazamiento como eje para representar los espectros Raman, situando el centro de la banda Rayleigh como origen del eje. De tal forma en el eje de abscisas en realidad aparecerá la diferencia entre la longitud de onda Raman y la de excitación del láser, como muestra la ec.

4.3 entonces:

$$\Delta R = \left[ \left( \frac{1}{\lambda_0} \right) - \left( \frac{1}{\lambda_1} \right) \right] * 10^7, \quad \text{ec. (4.3)}$$

Donde  $\Delta R$  es el corrimiento Raman en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda_0$  es la longitud de onda excitación en nm y  $\lambda_1$  es la longitud de onda del espectro Raman en nm.

### 4.3.3 Mediciones de dispersión Raman

Se realizaron mediciones de dispersión Raman utilizando un espectrómetro Raman de HORIBA XploRA Plus, utilizando el láser verde de estado sólido, 532 nm de longitud de onda, a una potencia estimada de 5 mW sobre la muestra. El espectrómetro está acoplado a un microscopio óptico Olympus BX41. La señal se registra mediante un CCD (siglas en inglés de: Charge Coupled Device) enfriado a  $-48^\circ\text{C}$ . El haz del láser se centró en la muestra utilizando un objetivo Olympus 20X para dar un tamaño de punto de aproximadamente  $3\ \mu\text{m}$  en la muestra. El tiempo de adquisición de datos fue de 20 segundos por exploración, recolectando tres barridos co-agregados en una rejilla monocromadora de 1800 ranuras/mm. El esquema de medición se puede observar en la figura 4.3.3.

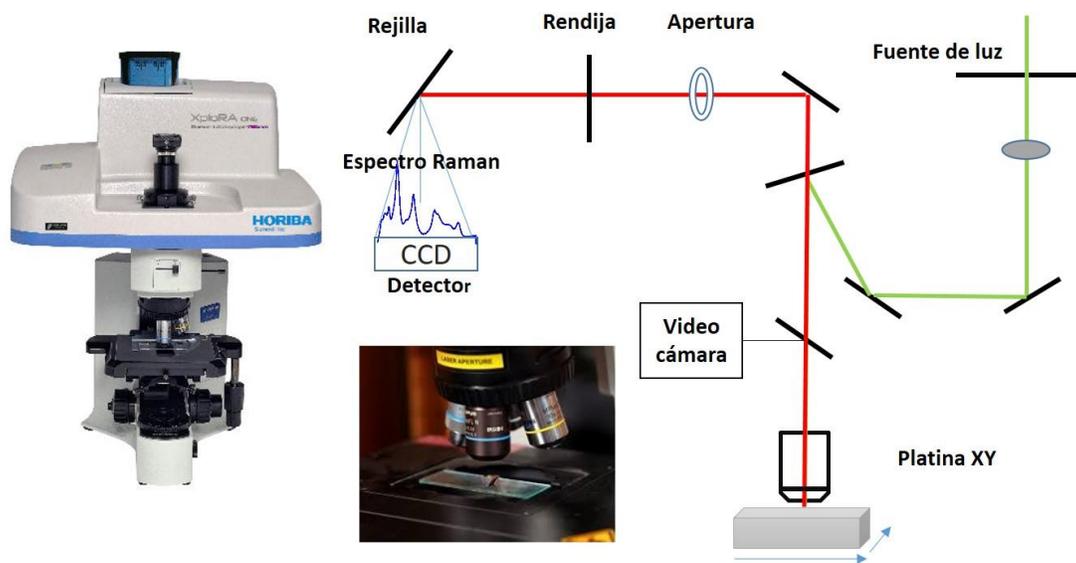


Figura 4.3.3. Diagrama de medición del equipo Raman XploRA One, Horiba.

## 4.4 Alta presión hidrostática

### 4.4.1 Mediciones con la celda de alta presión

Las mediciones de espectroscopia Raman de alta presión in situ se realizaron con una DAC modelo Merrill-Bassett. Esta celda consta de dos platos unidos por tres tornillos que se apretaron manualmente para aplicar la contrapresión deseada, sobre los dos yunques de diamantes se colocó un sello metálico de Inconel de 0.25 mm de espesor y de 3 mm de diámetro entre las caras de los diamantes como se muestra en la figura 4.4.1[71] . Los nanotubos de titanatos junto a una chispa de rubí fueron colocadas en un orificio de 300  $\mu\text{m}$  situado al centro del sello metálico sobre el diamante inferior en un fluido hidrostático, el rubí se usó para la calibración de la presión, y el medio de transmisión hidrostático fue una solución 4:1 de metanol: etanol[72].

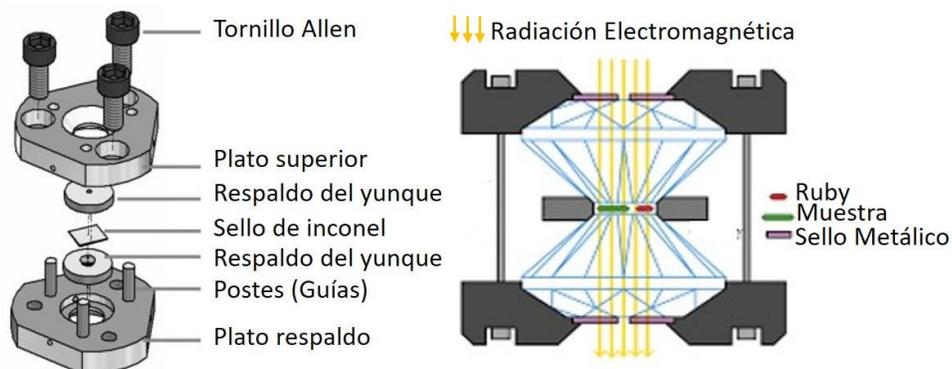


Figura 4.4.1. En este diagrama se observa una Celda Merrill-Basset (DAC) de forma transversal, y la forma en la que incide la radiación electromagnética sobre la misma.

#### 4.4.2 Fluorescencia de rubí

La presión experimental sobre los TNT se calculó utilizando el método fluorescencia de rubí, técnica mediante la cual las líneas fluorescentes del rubí R1 y R2 cambian linealmente hacia las bajas frecuencias en función de la presión ejercida [73], en la figura 4.4.2 se observa que entre mayor sea el desplazamiento en la línea R1 o R2 ( $\Delta\lambda$ ), con relación a su posición inicial ( $\lambda_0$ ), más significativo es el cambio en la presión. En este trabajo se caracterizó la línea R1 en concordancia con la ecuación mostrada por Mao et al., [74] (ec. 4.2) usando sus parámetros reportados:  $a = 19.04 \text{ Mbar}$ ,  $b = 7.665$  (presión cuasi – hidrostática) y  $\lambda_0 = 692.22 \text{ nm}$ .

$$P(\text{Mbar}) = \frac{a}{b} \left\{ \left[ \left( 1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^b \right] - 1 \right\}, \quad \text{ec. (4.4).}$$

Donde:

$\Delta\lambda \text{ (nm)} = \text{corrimiento de la longitud de onda R1 de rubí producido por la presión.}$

$\lambda_0 \text{ (nm)} = \text{longitud de onda de la línea R1 de rubí a presión atmosférica.}$

Cada valor de presión obtenido se asoció con el correspondiente espectro Raman de los TNT. Las posiciones en la frecuencia, así como la incertidumbre fueron obtenidas con mayor precisión al ajustar con curvas Lorentzianas para cada medición con ayuda del software origin®.

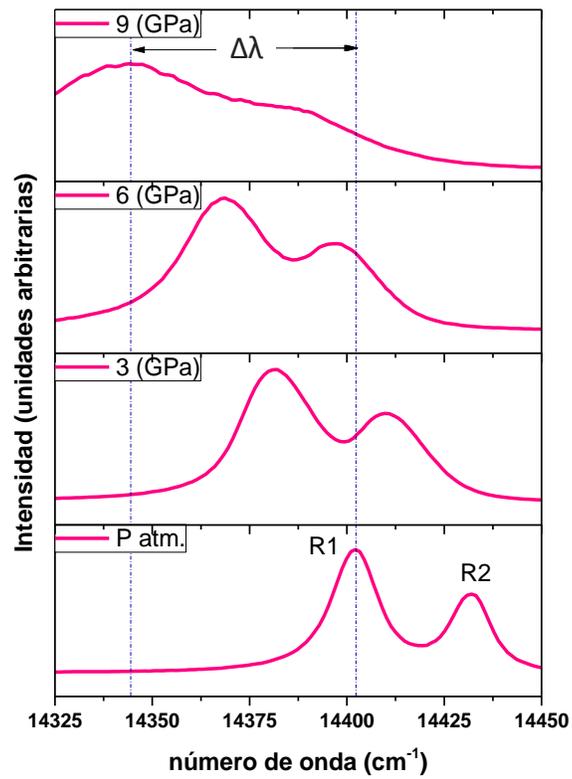


Figura 4.4.2. En estas gráficas se observa el corrimiento en la frecuencia de las líneas fluorescentes del rubí R1 y R2 cuando éste es sometido a presión.

## **4.5 Microscopia electrónica**

### **4.5.1 Mediciones con microscopia electrónica**

Un microscopio electrónico tiene la capacidad de brindar información estructural, morfológica, dimensional y de caracterización de defectos. En general el principio se basa en la interacción de los electrones con la materia y a partir de este fenómeno obtener la información. El microscopio electrónico ofrece una solución ideal a los problemas que presentan los microscopios ópticos ( $\lambda \sim 0.5 \mu\text{m}$ ) que no pueden obtener resolución atómica ya que la longitud de onda de la radiación incidente es demasiado grande. Con el microscopio electrónico se pueden obtener electrones acelerados con  $\lambda$  asociada menor de  $1 \text{ \AA}$ , y por tanto se puede obtener resolución atómica. Con las lentes adecuadas se puede transformar los electrones difractados en la imagen real.

#### **4.5.1.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

La microscopia electrónica de barrido SEM (Scanning Electron Microscopy). Es una técnica que permite la caracterización estructural y morfológica de materiales sólidos. El fundamento de SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de  $10^{-7}$  Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo) desde unos 50,000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual. Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye. Esta disminución en la intensidad implica una menor cantidad de electrones primarios. Una vez que el haz de

electrones es casi puntual se va desplazando por toda la muestra es decir va “barriendo” la muestra de ida y vuelta, esta movilidad del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento. En la interacción del haz de electrones con la superficie se producen electrones secundarios que, tras ser captados por un detector, son hechos incidir sobre un "centellador" (scintillator), donde cada electrón generará varios fotones, estos fotones son redirigidos hasta un fotomultiplicador a través del cañón de luz y cada fotón dará origen a un fotoelectrón que, a través de una serie de diodos con diferencias de potencial crecientes produce una gran cantidad de electrones secundarios. Los electrones secundarios, finalmente, son dirigidos hacia un tubo cuya pantalla se producirá la imagen de la muestra[75]. En la figura 4.5.1.1 se observa el diagrama de los componentes de un SEM. Para el análisis de los TNT por microscopía electrónica, se depositó una sola gota de la solución de muestra en una rejilla de cobre comercial (lacey carbón formvar), para caracterizar la morfología y composición química de las nanoestructuras de los TNT por SEM se utilizó un microscopio Hitachi STEM-5500 equipado con campo brillante, modo STEM y Detectores de campo oscuro. El microscopio SEM/STEM tiene un cañón de emisión de campo con una resolución espacial de 0.4 nm operada a 30 kV.

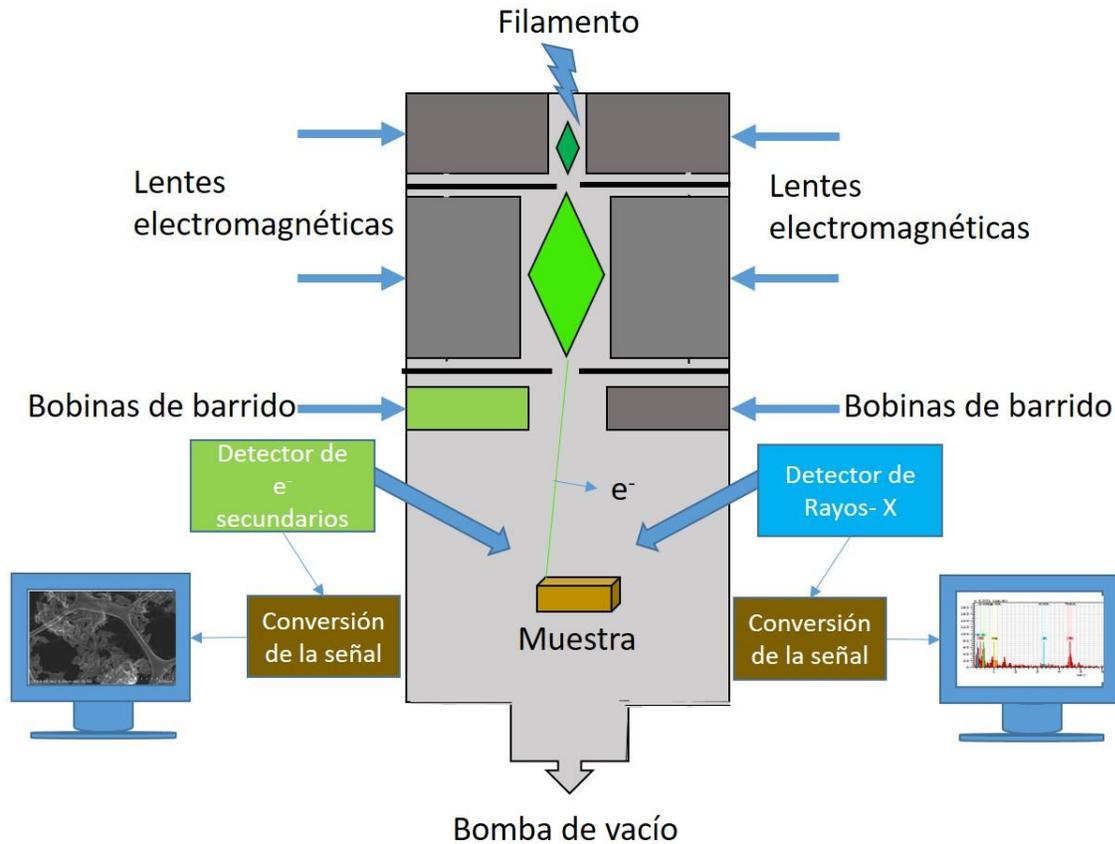


Figura. 4.5.1.1. Esquema de un microscopio electrónico de barrido, mostrando algunos de los componentes más importantes.

#### 4.5.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM y HR-TEM)

TEM es una técnica que utiliza la interacción de electrones energéticos con la muestra y proporciona información morfológica, compositiva y cristalográfica. El electrón emitido desde el filamento pasa a través de las múltiples lentes electromagnéticas y hace contacto con la pantalla donde los electrones se convierten en luz y se obtiene una imagen. La velocidad de los electrones está directamente relacionada con la longitud de onda del electrón

y determina la resolución de la imagen. Los TEM más modernos se componen de un sistema de iluminación, un sistema de lentes de condensador, un sistema de lentes de objetivo, un sistema de ampliación y el sistema de registro de datos. Un conjunto de lentes condensadoras que enfocan el haz sobre la muestra y una lente objetiva recoge todos los electrones después de interactuar con la muestra y forma la imagen de la muestra y determina el límite de resolución de la imagen. Finalmente, un conjunto de lentes intermedias que amplían esta imagen y las proyectan sobre una pantalla de fósforo o un dispositivo de carga acoplada (CCD). TEM se puede utilizar para el modo de imagen y difracción. La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (siglas en inglés: High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) utiliza tanto los rayos transmitidos como los dispersos para crear una imagen de interferencia. Es una imagen de contraste de fase y puede ser tan pequeña como la celda unitaria de cristal. En este caso, las ondas electrónicas moduladas salientes en ángulos muy bajos interfieren con sí mismas durante la propagación a través del lente objetivo.

Todos los electrones que salen de la muestra se combinan en un punto del plano de la imagen. HRTEM se utiliza para analizar las estructuras cristalinas y las imperfecciones en la red en diferentes tipos de materiales avanzados en una escala de resolución atómica. Puede utilizarse para la caracterización de defectos puntuales, apilamiento de fallas, dislocaciones, precipitaciones de límites de grano y estructuras superficiales en otras [76].

La caracterización por HR-TEM se realizó en un microscopio electrónico de transmisión (figura 4.5.1.2) JEOL 2010F con una pieza polar de alta resolución de 1.9 Å, contraste de difracción (campo brillante y campo oscuro) contraste de fase (HR-TEM), difracción de área selectiva, operado a 100 kV.



Figura 4.5.1.2. Imagen del (HR-TEM) JEOL 2010F. University of Texas at San Antonio.

## **4.6 Análisis por dispersión de energías de rayos-X (XEDS)**

Cuando un electrón con una determinada energía choca contra la muestra, pueden ocurrir algunos eventos y para el caso de este análisis ocurre que, el electrón visitante entre en contacto con alguno de los electrones locales de los orbitales internos y acabe expulsándolo del átomo. Este electrón expulsado se denomina electrón secundario (el que lo ha expulsado es primario), y como ya se mencionó es fundamental en SEM. El electrón primario continúa su camino, pero desviado y debilitado por el esfuerzo realizado. El estudio de estos electrones debilitados es la base de otra técnica de espectrometría de análisis cuyas siglas son EELS (Electron Energy Loss Spectrometry)[77]. Algunos picosegundos después de que el electrón secundario ha dejado una vacante en el átomo (lo ha ionizado), otro de los electrones locales de algún orbital más externo se lanza a ocupar el lugar del que ha sido expulsado, pero más

cercano del núcleo. Entonces, esta reestructuración deja al átomo con un excedente de energía, que, al intentar regresar al equilibrio de energía puede suceder que el átomo expulse al electrón Auger (electrón de la capa externa) lo que da origen a otra técnica de espectroscopia cuyas siglas son AES (Auger Electron Spectrometry)[78] o la otra posibilidad para encontrar el equilibrio es que el átomo emita un fotón con energía de rayos-X y de aquí las siglas de XEDS (X-ray Energy Dispersive Spectrometry). Esta técnica también se encuentra en la literatura como EDS, EDX o XDS.

Cada elemento contiene un conjunto de energías características, si el electrón expulsado pertenecía al orbital K del átomo obtendremos un rayo-X tipo “K”, pero si pertenecía al orbital L entonces será del tipo “L” y asimismo los “M” corresponden con el orbital M. El análisis cualitativo se basa en la discriminación de las energías de los rayos X captados por el detector, sabiendo que cada energía es característica del tránsito orbital de determinados electrones en cada elemento.

El análisis cuantitativo es más complejo y sobre todo cuando se trata de reducir el error, por lo que en ocasiones es necesario calibrar con muestras patrones, este análisis dependerá en gran medida de la naturaleza de la muestra y los elementos presentes en ella. Cuando se utiliza esta técnica en SEM se miden muestras relativamente gruesas por lo que el haz de luz va a transformar toda su energía en el interior de la muestra en un volumen de interacción que va a depender del tamaño y la aceleración del haz de electrones así como de la composición atómica de la muestra[79]. Para realizar la caracterización elemental de los TNT se utilizó el equipo Hitachi SEM-5500.

---

---

## **4.7 Difracción de Rayos-X**

La difracción de rayos-X (XRD) es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos-X por sólidos en estado cristalino. Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica y ordenada, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. Existen varios tipos de detectores especiales para observar y medir la intensidad y posición de los rayos X difractados. El patrón de DRX de una muestra en polvo es medido con una fuente estacionaria de Rayos-X (Cu K<sub>α</sub>) o (Mo) y un detector, que escanea la intensidad de la radiación difractada como una función del ángulo 2θ entre el haz de rayos-X emitidos y los difractados[80].

La caracterización estructural-cristalográfica de XRD de los TNT en polvo se realizó con un equipo Pro-PANalytical con tubo de radiación Cu K<sub>α</sub> con  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ . Los barridos en 2θ se realizaron de 5° hasta 90° con incrementos de 0.05°.

# CAPITULO 5

## 5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

## 5. Presentación y discusión de los resultados

En este capítulo se presentarán los resultados del precursor que se utilizó en la síntesis (anatasa), posteriormente se mostrarán y se discutirán los resultados de las diferentes caracterizaciones realizadas sobre los TNT. El análisis de los resultados se presenta en 3 escenarios diferentes los cuales son:

- TNT a presión atmosférica.
- TNT aumentando la presión (in situ).
- TNT después de las corridas de aumento de la presión.

### 5.1 Análisis del precursor (anatasa)

Para evaluar los resultados de los TNT es conveniente caracterizar el  $\text{TiO}_2$  (SA) fase anatasa que se utilizó como precursor. La fase anatasa tiene una estructura tetragonal[81] (figura 5.1) con grupo espacial número 141  $D_{4h}^{19}(I4_1/amd)$ [82] cuyos parámetros de red son  $a$  y  $b=0.37845$  nm y  $c=0.95143$  nm; cada átomo de titanio corresponde a una coordinación octaédrica de oxígenos y contiene dos grupos de la fórmula química por celda unitaria. En la micrografía de la figura 5.1.1 se observa la morfología de la anatasa y la distribución polidispersa que presentan estas nanopartículas, que van desde los 40 hasta los 250 nm.

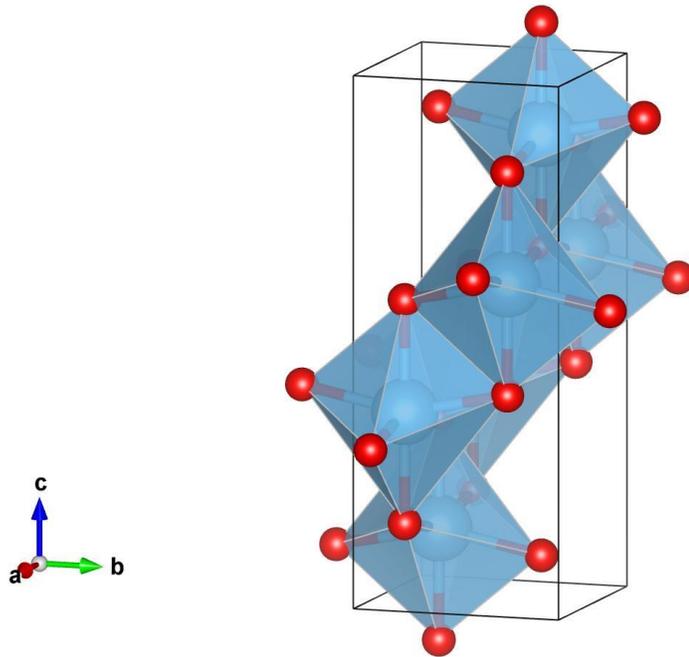


Fig. 5.1. Estructura cristalina de una celda unitaria de anatasa modelada con CrystalMaker®

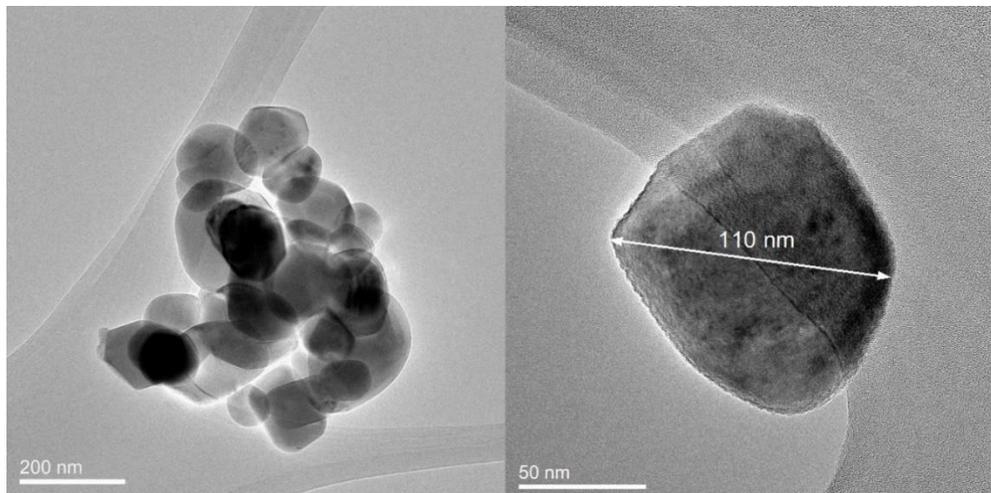


Figura 5.1.1 micrografías obtenida por HR-TEM del precursor  $\text{TiO}_2$  (SA).

Los 15 modos ópticos de la anatasa tienen una representación irreducible  $1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u$ , de los cuales  $1A_{1g}$ ,  $2B_{1g}$  y  $3E_g$  son activos en Raman;  $1A_{2u}$  y  $2E_u$  son activos en IR y el modo  $B_{2u}$  es inactivo en ambos espectros tanto IR como Raman[82].

El espectro de la figura 5.1.2 muestra los modos vibracionales del  $\text{TiO}_2$  fase anatasa obtenidos por espectroscopia Raman, los fonones que se observan son: 145, 199, 398, 518 y  $641 \text{ cm}^{-1}$ , ( $3E_g + 2B_{1g} + 1A_{1g}$ ) los cuales son los característicos y concuerdan con los reportados por otros autores.[82]–[84].

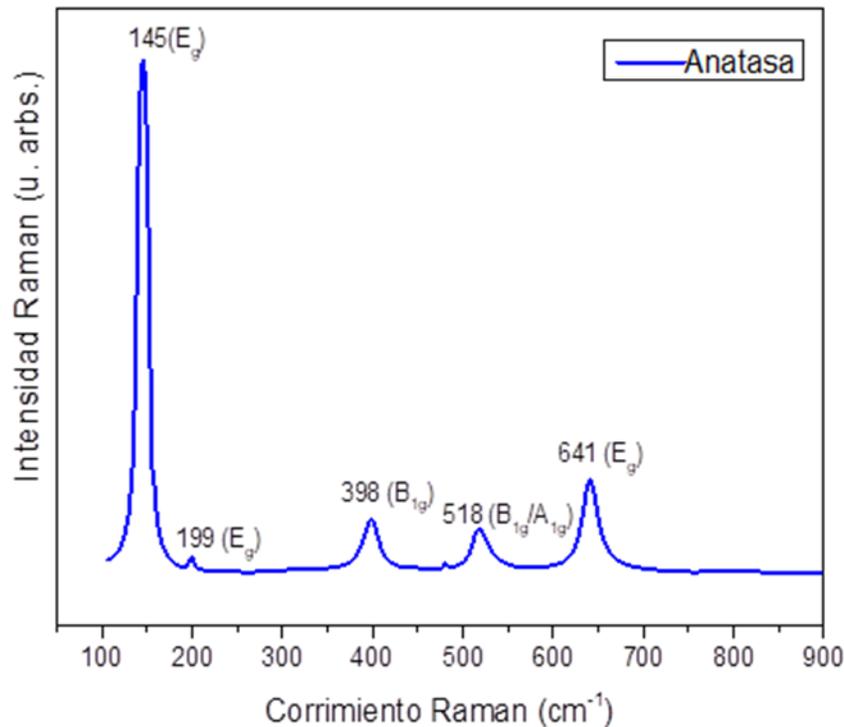


Figura 5.1.2. Espectro Raman del  $\text{TiO}_2$ , anatasa (S-A), mostrando los modos vibracionales activos en Raman.

## 5.2 Análisis de los nanotubos de titanatos de sodio y potasio a presión atmosférica.

La estructura cristalina de los nanotubos de trititanatos de sodio ( $\text{NaTNT}$ ) es monoclinica, cuyos parámetros de red son  $a= 0.857 \text{ nm}$ ,  $b= 0.380 \text{ nm}$  y  $c= 0.913 \text{ nm}$ ,  $\beta=101.57^\circ$ ) y grupo espacial número 11  $C^{2h}$ ,  $P2_1/m$ [85]. En la figura 5.2 se modeló una celda unitaria y una “hoja” de varias celdas unitarias (aumentado en las direcciones  $a$  y  $c$ ) de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

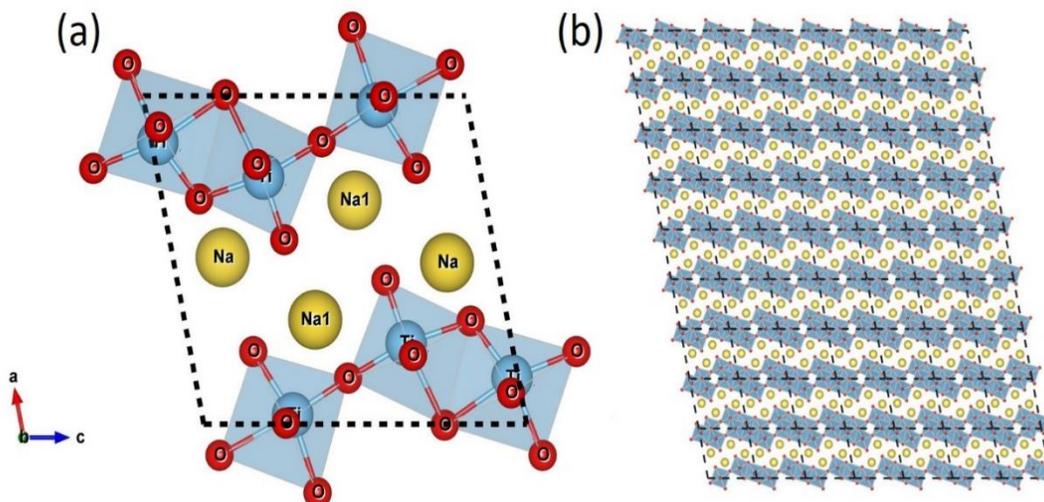


Figura 5.2. Modelos obtenidos con CrystalMaker ® de (a) Una celda unitaria del cristal de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y (b) una hoja construida con 63 celdas unitarias del mismo cristal.

Las imágenes obtenidas por HR-TEM en la figura 5.2.1 muestran una morfología tubular uniforme (de 3 a 5 capas del rollo), el promedio del diámetro interno es de 5 nm, del externo es 10 nm y 200 nm de longitud. Los patrones de difracción de área selecta (SAED, siglas en inglés de Selected Area Electron Diffraction) fueron obtenidos de muchos nanotubos difractados individualmente en modo nano-difracción y así confirmar el orden en la estructura. Los planos “indexados” fueron asignados en base a la celda unitaria monoclinica

de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (PDF 04-009-3663)[85], estos resultados concuerdan con los que se han reportado en la literatura por otros autores.[11], [52], [86] en el análisis por HR-TEM del espacio interlaminar que se caracterizó con el plano (200) o (002) fue de 0.70 nm ( $\pm 0.02$  nm) para los NaTNT mientras que para los de NaTNT+K fue de 0.75 nm ( $\pm 0.01$  nm) estos resultados están muy acorde a otros estudios realizados por HR-TEM[19], [50] y también con los resultados del modelado realizado por Runkel et al.[87]

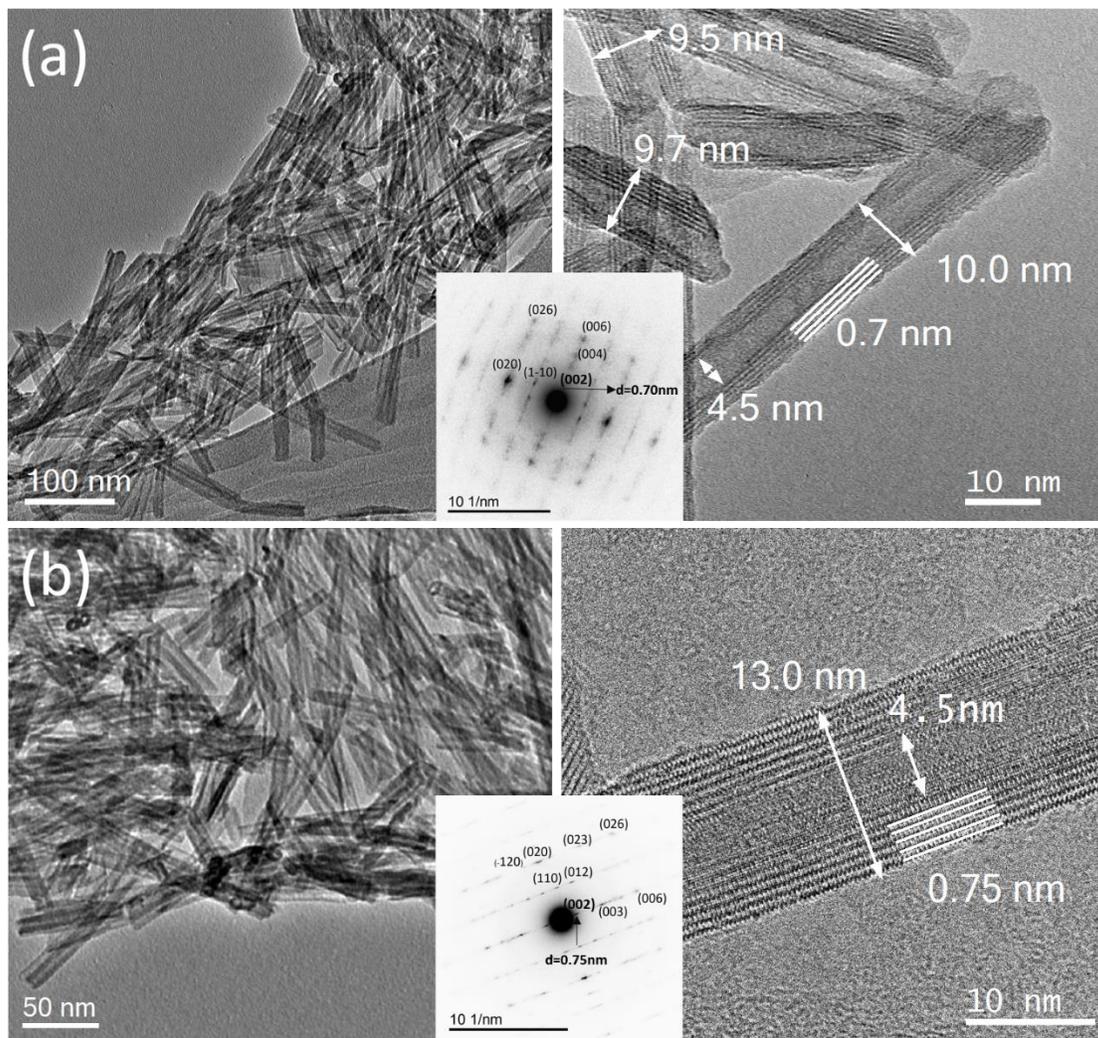


Figura 5.2.1 Micrografías obtenidas por HR-TEM y patrones de difracción (SAED) de (a) NaTNT y (b) NaTNT+K de los nanotubos antes de ser sometidos a presión.

Pero estos valores están por debajo de los calculados por XRD para los NaTNT y NaTNT+K que son de 0.92 y 0.91 nm respectivamente [11] en la figura 5.2.2 se observa el difractograma de los TNT, en el que de acuerdo a la carta JCPDS 00-021-1272 no hay evidencia de que haya  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa. Los difractogramas de los NaTNT muestran picos centrados en  $9.6^\circ$ ,  $24.2^\circ$ ,  $28.2^\circ$ ,  $48.0^\circ$ , que de acuerdo a la carta JCPDS 31-132 corresponden a la fase  $\text{Ti}_3\text{O}_7$ , la misma asignación puede corresponder para los NaTNT+K. No se observó algún pico extra, lo que podría indicar que el catión que se agregó ( $\text{K}^+$ ) solo modifica la estructura del  $\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Se pueden observar dos picos difusos entre  $30^\circ$  y  $45^\circ$  que podrían ser el indicio de que haya un grado de intercalación del  $\text{K}^+$  en la estructura[11], [88]. La tabla V.1 muestra la comparativa de los resultados por HR-TEM y XRD en plano (002) en la distancia inter-laminar.

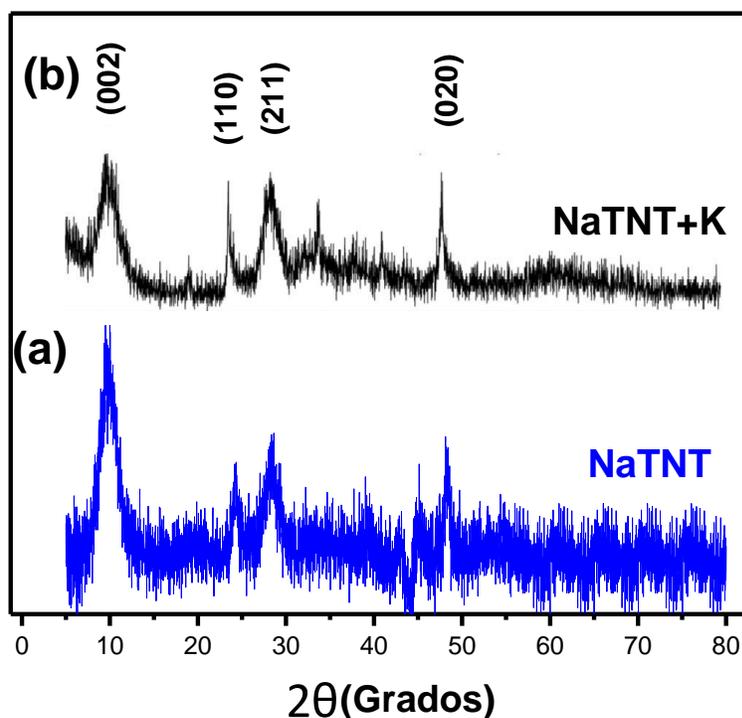


Figura 5.2.2 Difractogramas obtenidos de los TNT: (a) NaTNT y (b) NaTNT+K , antes de ser sometidos a presión.

**Tabla V.2** Comparativa estructural de los NaTNT vs NaTNT+K en el plano (002)

<i>muestra</i>	<i>Posición <math>2\theta</math></i>	<i>XRD <math>d(200)</math></i>	<i>HR-TEM</i>	<i>Radio del</i>
	(°)	(nm)	$d(200)$ (nm)	<i>cación (pm)</i>
NaTNT	9.6	0.91	0.70	97
NaTNT+K	9.7	0.92	0.75	133

Las micrografías de STEM realizados sobre los NaTNT y los NaTNT+K se muestran en la figura 5.2.3, son representativos de varias áreas y sobre todo donde los tubos pudieron ser analizados individualmente. En el caso de los NaTNT+K a pesar de haber sido preparados por impregnación húmeda incipiente, método por el cual a menudo se forman cristales de potasio (por ejemplo,  $\text{K}_2\text{O}$ )[89], parece no haber evidencia de la formación de estos cristales indicando que el potasio está bien distribuido sobre los nanotubos. Los resultados de XEDS fueron tomados de nanotubos individuales, los mapeos elementales de la figura V.7 muestran en general una distribución uniforme de sodio y potasio. La razón atómica Na/Ti en los NaTNT fue de 0.83 mientras que para NaTNT+K fue de 0.79; estas razones son relativamente superiores a la esperada que es de 0.63 en un material de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , sin embargo, el hecho de que los valores sean parecidos implica que el  $\text{K}^+$ , no se intercambió por el  $\text{Na}^+$  en la estructura de los nanotubos. La razón de K/Ti en los NaTNT+K fue 0.11 indicando un contenido bajo de potasio en comparación del de sodio en la estructura.

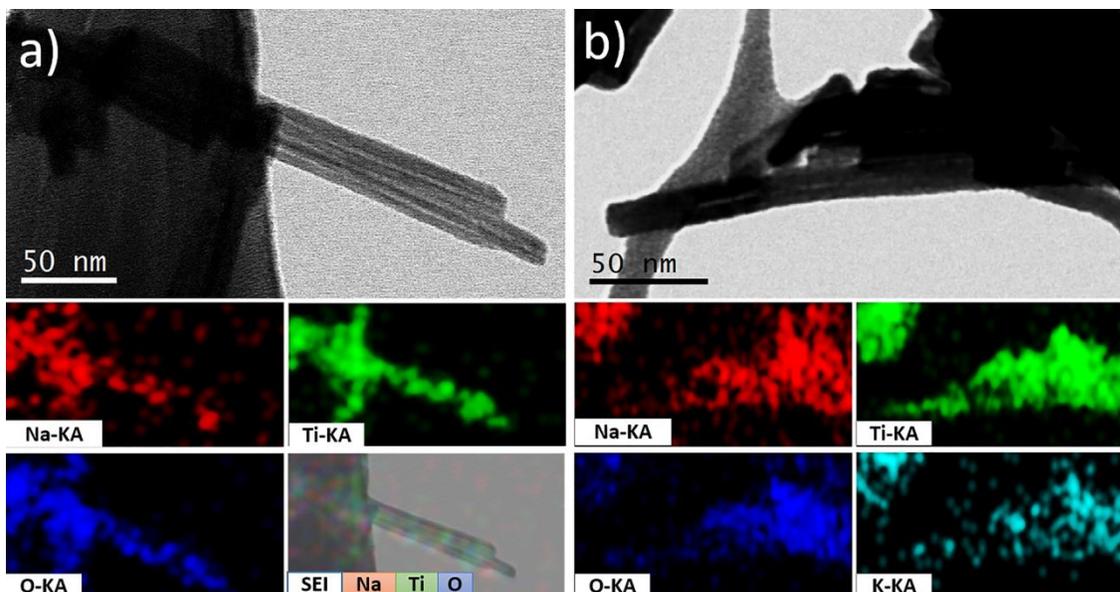


Figura 5.2.3. Análisis de mapeo elemental de a)NaTNT y b)NaTNT. Antes de ser sometidos a presión.

Las bandas Raman obtenidas de los NaTNT y NaTNT+K a presión atmosférica (figura 5.2.4) concuerdan con las que han sido reportadas por otros grupos[40], [53], [54], [90], [91]. Estructuralmente, la banda de  $274\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a la vibración Ti-O- $\text{Na}^+$  modo de estiramiento, las bandas de  $444\text{ cm}^{-1}$  y  $650\text{ cm}^{-1}$  son referidas a modos de flexión y estiramiento de Ti-O-Ti. Y la banda de  $906\text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir a un modo de estiramiento asimétrico de unidades de  $\text{TiO}_6$  distorsionadas dentro de las capas de la estructura del TNT, en donde el oxígeno en el Ti-O no está compartido; este último fonón en principio es más sensible a los cationes intercalados, por ejemplo, Viana et al.[17] observa este fonón en  $905\text{ cm}^{-1}$  en el caso de los NaTNT pero cuando intercambia iones de  $\text{Na}^+$  por  $\text{Li}^+$  esta banda sufre un corrimiento hacia las bajas frecuencias a  $893\text{ cm}^{-1}$  y cuando la modificación es  $\text{Na}^+$  por  $\text{K}^+$  el desplazamiento es contrario; es decir hacia las altas frecuencias ubicándose este modo en  $917\text{ cm}^{-1}$ . Gajovic et al. [54] observaron que la intensidad de esta banda (en su caso  $903\text{ cm}^{-1}$ ) decrecía y se desplazaba hacia las altas frecuencia conforme fue disminuyendo el

contenido de  $\text{Na}^+$  al protonar la muestra sumergiéndola en un medio ácido. Las bandas Raman de menor frecuencia ( $444$  y  $650 \text{ cm}^{-1}$ ) en principio son menos afectadas a la presencia del catión intercambiado[91]. El grado de distorsión de las estructuras de  $\text{TiO}_6$  puede ser evidenciado por el ensanchamiento de las bandas ( $275$  o  $906 \text{ cm}^{-1}$ ).[92]

En nuestra muestra modificada  $\text{NaTNT}+\text{K}$  se observan las bandas mencionadas anteriormente mencionadas aunque las más prominentes fueron  $278$ ,  $444$  y  $898 \text{ cm}^{-1}$ , el corrimiento hacia las bajas frecuencias (Red shift) de la última banda ( $905 \text{ cm}^{-1}$ ) contrasta con el resultado de Viana et al.[17] ya que él mostró un corrimiento hacia las altas frecuencias (Blue shift) al intercambiar iones de  $\text{K}^+$ .

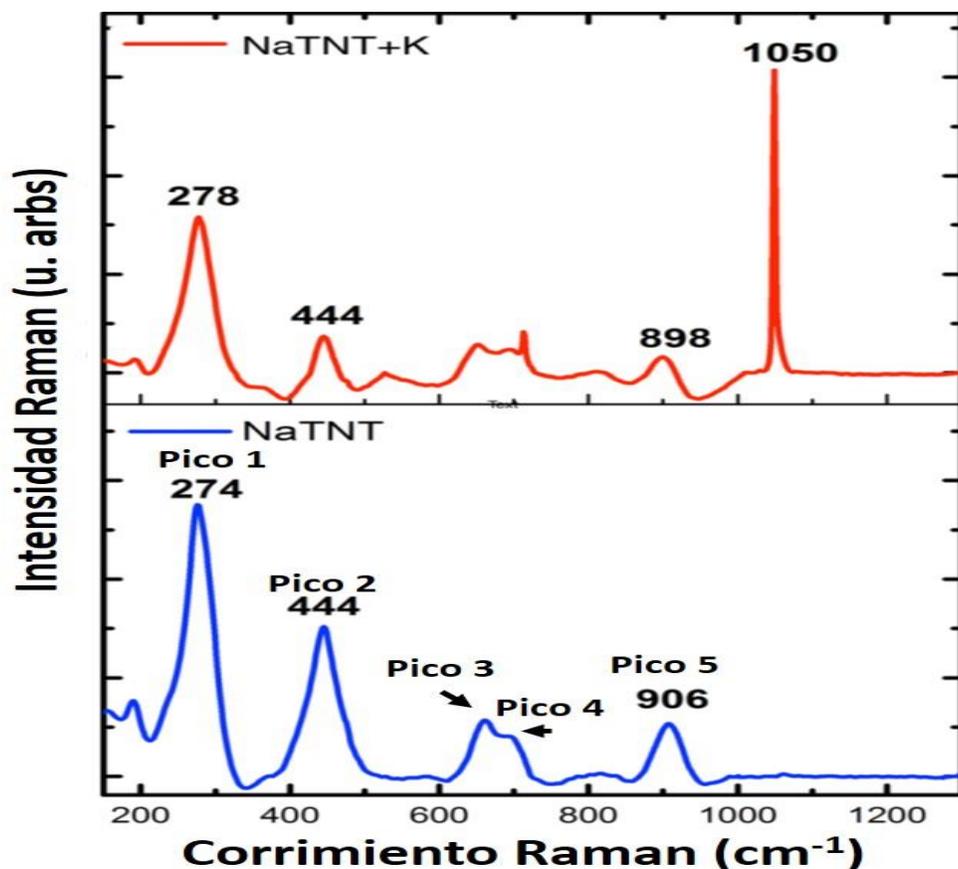


Figura 5.2.4. Espectro Raman de los  $\text{NaTNT}$  y  $\text{NaTNT}+\text{K}$  obtenidos antes de ser sometidos a alta presión.

Esta información obtenida por Raman apoya los resultados obtenidos por XEDS y de XRD mencionados anteriormente, que en nuestra muestra de NaTNT+K los iones de  $\text{K}^+$  no se intercambiaron con iones de  $\text{Na}^+$ , ni se intercalaron dentro de la estructura del rollo. Las bandas muy estrechas que aparecen cerca de  $720$  y  $1050 \text{ cm}^{-1}$  en la muestra de NaTNT+K pueden atribuirse a grupos carbonatos[89], formados a partir de especies de óxidos de potasio altamente básicos, dispersados durante el procedimiento de intercambio iónico de impregnación húmeda incipiente. Por lo que concluimos que el potasio se depositó como parches de óxidos muy dispersos en el exterior y al interior de la superficie de las láminas enrolladas de los TNT.

En la tabla se observan las asignaciones de las bandas Raman para los NaTNT dadas por diferentes autores.

**Tabla V.2.1** Frecuencias de las bandas Raman de los NaTNT, enlaces y sus asignaciones.

<b>Frecuencias</b>	<b>Enlace</b>	<b>Asignación</b>	<b>Referencia</b>
<b>190</b>	Ti-O	Modo (Eg) de anatasa	[82]–[84]
<b>278</b>	Ti-O-Na+	Estiramiento	[40], [53], [54], [90], [91]
<b>447</b>	Ti-O	Flexión	[65], [66], [17]
<b>670</b>	Ti-O-Ti ó Ti-O-Na+	Estiramiento o Flexión	[65]-[17] o [29]
<b>708</b>	Ti-O ó Ti-O-H	Flexión	[65]-[17] [93]
<b>910</b>	Ti-O o Ti-O-Na+	Estiramiento de los oxígenos no enlazados coordinados con iones de sodio. o Espacio inter-laminar	[93] o [53], [91], [94]

## 5.3 Análisis de los nanotubos de titanatos de sodio y modificados con potasio aumentando la presión in situ

En general las mediciones Raman realizadas in situ con la DAC mostraron que todas las bandas sufrieron desplazamientos hacia frecuencias más altas, cada vez que presión hidrostática fue aumentando para los NaTNT y NaTNT+K (figura 5.3), esto se relaciona directamente con la contracción de la longitud de los enlaces cada que la presión es aumentada[95], el ensanchamiento de las bandas sugiere un grado de distorsión progresiva de los octaedros de  $\text{TiO}_6$  que componen la estructura del TNT.

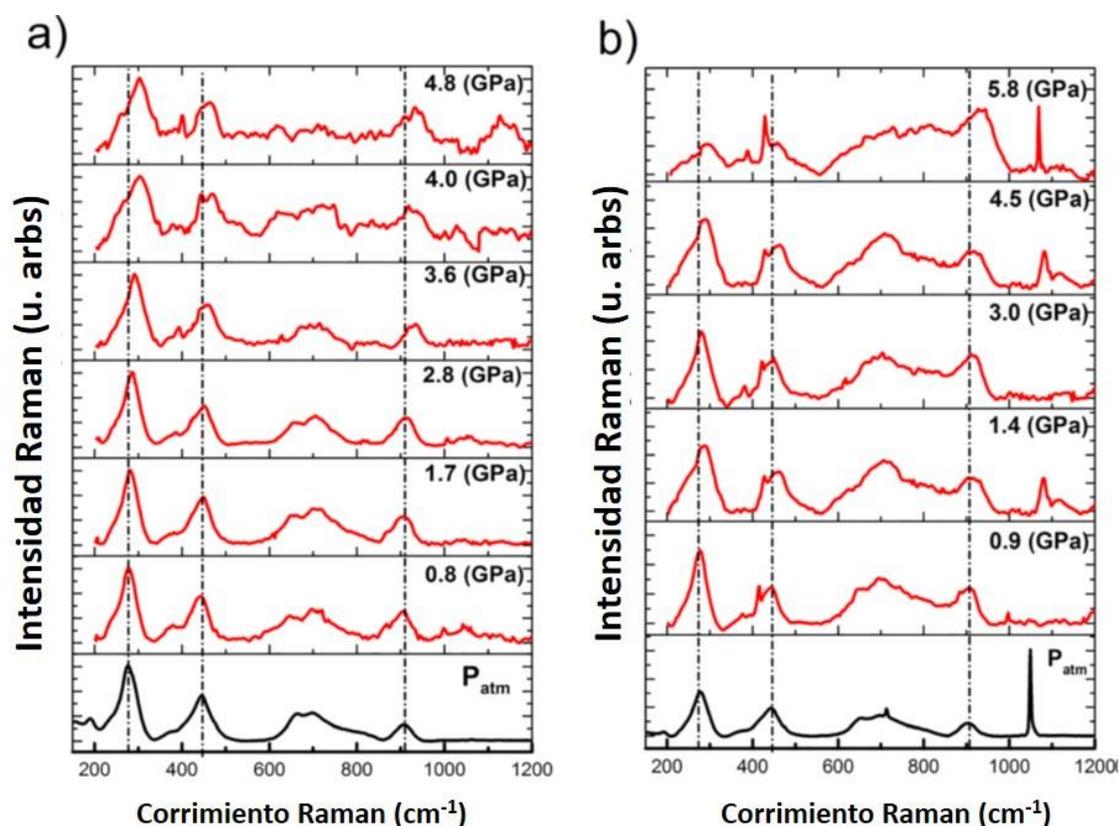


Figura 5.3 Espectros Raman de varias presiones obtenidos in situ, a) NaTNT y b) NaTNT+K.

La frecuencia de los fonones característicos de la estructura en los nanotubos de titanatos, en nuestro caso NaTNT y NaTNT+K, se encuentran situadas entre 250 y 300 (designado como pico 1 en la figura 5.3), entre 400 y 450  $\text{cm}^{-1}$  (pico 2), 670  $\text{cm}^{-1}$  (pico 3), 700  $\text{cm}^{-1}$  (pico 4) y el que está alrededor de 900  $\text{cm}^{-1}$  (pico 5). Con la aplicación de la presión los picos 3 y 4 parecieron no mostrar cambios significativos y tampoco parecen resolverse de manera confiable, las diferencias observadas en las frecuencias de las bandas Raman de NaTNT y NaTNT+K (de los picos 1, 2 y 5, respectivamente) continúan existiendo al aumentar la presión y hasta cierto punto se hace más evidentes. El desplazamiento de las bandas Raman hacia las altas frecuencias al aumentar la presión hidrostática es más pronunciado en los NaTNT que en los NaTNT+K, indicando que los NaTNT+K son más rígidos y más resistentes a deformación que los NaTNT. Sobre el rango de presión estudiado que fue de 0 – 6 GPa (60,000 atm). El promedio de desplazamiento Raman (Blue-shift) en función de la presión ejercida es en los NaTNT de 4.7 ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ ) en el pico 1 y de 5.0 ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ ) para el pico 5. Mientras que para los NaTNT+K los desplazamientos para esos picos fue de 1.7 ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ ) y 3.8 ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ ) respectivamente. Estos valores son superiores a los reportados por Tian et al.[29] aunque hay que señalar que en su estudio solo hay tres puntos en el intervalo de presión que estudiamos. Nuestros espectros tampoco soportan su conclusión de que la presión induce a los NaTNT a un cambio de fase a lepodocrocita metaestable, estas afirmaciones las realiza en base a una banda Raman ubicada en 834  $\text{cm}^{-1}$ , que claramente no aparece en nuestros espectros.

El precursor de anatasa en nanopartículas fue comprimido *in situ* de manera uniforme a diferentes presiones (figura V.10 a)), se observó un comportamiento lineal de la pendiente (fig. 5.3.1 b)) en la gráfica de corrimiento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) vs la presión ejercida (GPa), en las que fueron monitoreadas 4 bandas Raman de la anatasa. Este estudio ha sido reportado por

Hearne et al.[24] quien observó deformación elástica en partículas “grandes” a partir de 6 GPa y nanopartículas de anatasa a partir de los 20 GPa.

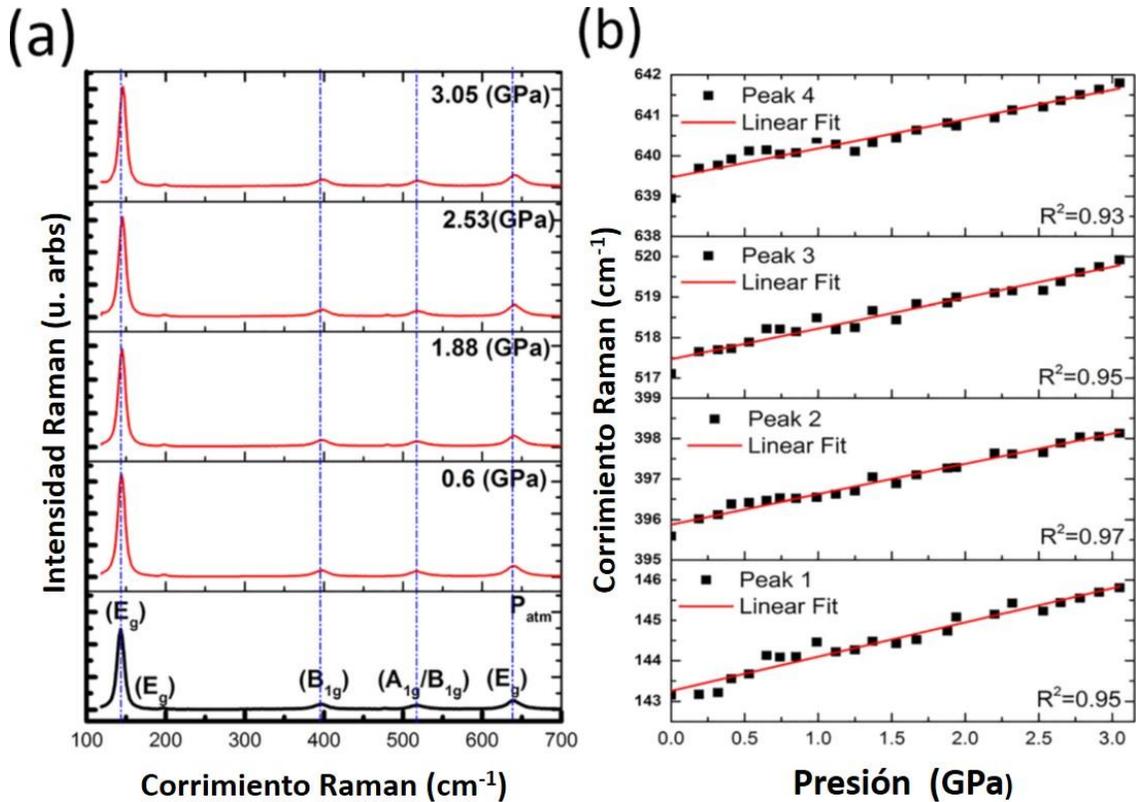


Figura 5.3.1 (a) Espectros Raman in situ del  $\text{TiO}_2$  anatasa a varias presiones (b) Corrimiento Raman en función de la presión hidrostática del  $\text{TiO}_2$  en bulo.

Los resultados del comportamiento lineal cuando se aumentó la presión hidrostática que se observó en el precursor son muy contrastantes con el comportamiento “escalonado” de los nanotubos de titanatos que comienza aproximadamente a los 2.5 GPa (figura 5.3.2).

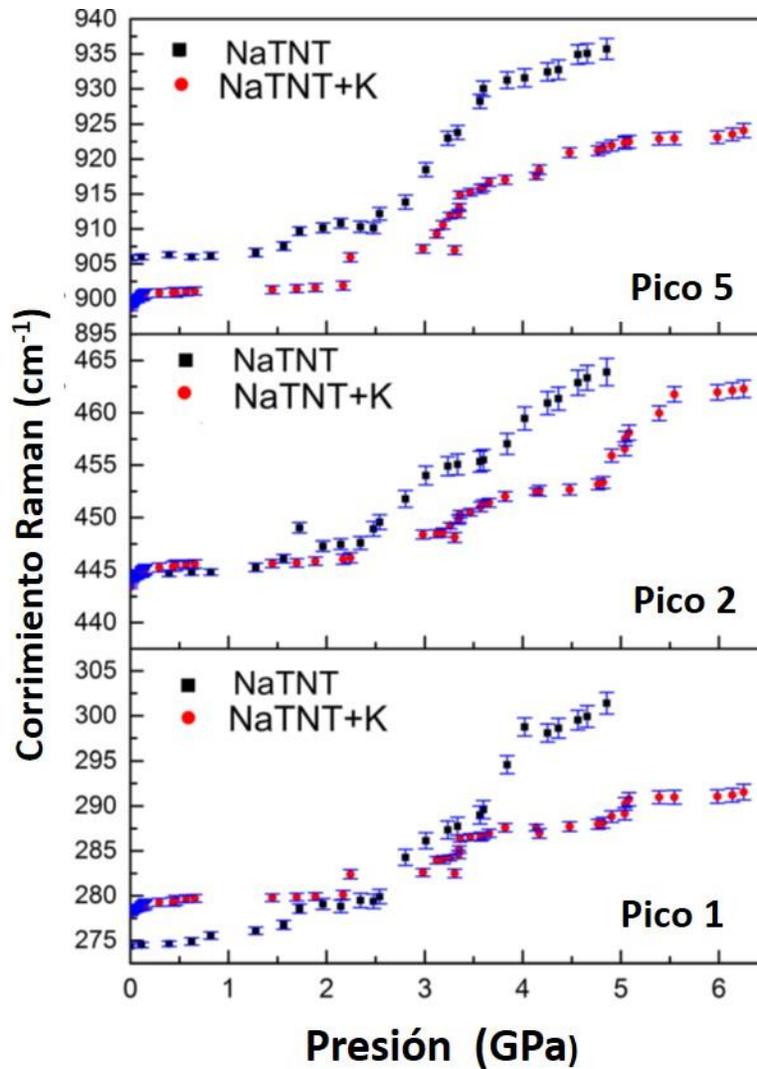


Figura 5.3.2. Corrimiento Raman en función de la presión hidrostática en NaTNT y NaTNT+K, en los picos 1, 2 y 5.

Las imágenes de HR-TEM (figura 5.3.3) muestran que los nanotubos de titanatos se apilan aleatoriamente uno sobre otro sin orden ni preferencias, se podría pensar que el efecto de la presión deforme el tubo preferencialmente a lo largo eje del tubo es decir en dirección axial, y no a través del diámetro (radial) ya que seguramente sería más difícil de deformar ya que

en esta dirección sería mucho más rígido debido a las multicapas de la estructura del nanotubo.

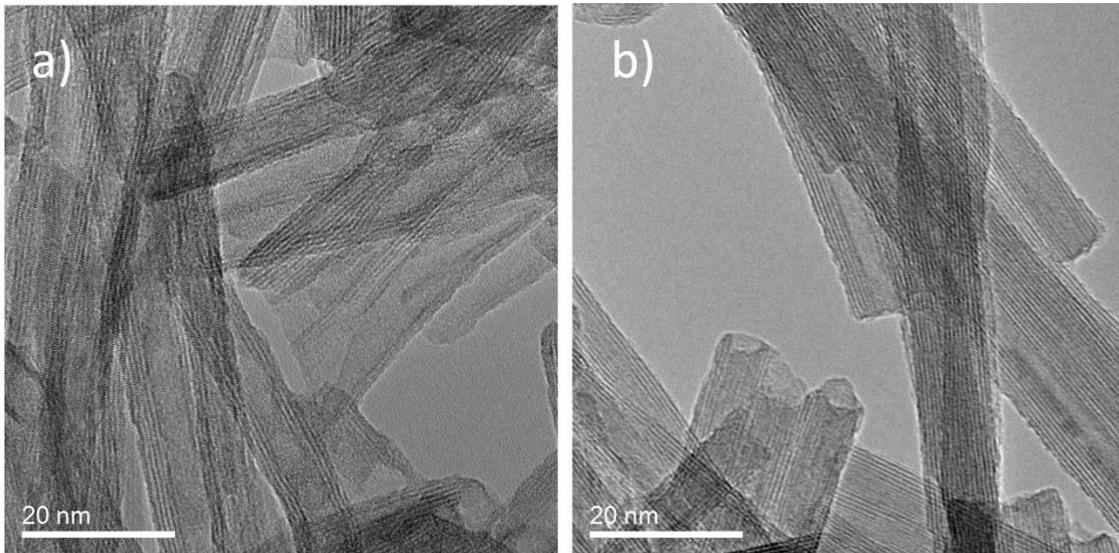


Figura 5.3.3. Micrografías de HR-TEM de los a) NaTNT y b) NaTNT+K a presión atmosférica.

Utilizando un simple modelo geométrico y simulaciones clásicas de dinámica molecular Elliot et al.[96] demostraron que para los nanotubos de carbono de una pared (SWCNT) alineados en racimos paralelos, el aumento de la presión de 2.1 GPa a 6.0 GPa produce un colapso abrupto sobre el eje radial de los nanotubos de carbono, por debajo de la presión crítica que es fuertemente dependiente del diámetro, los nanotubos alineados mantienen su sección transversal circular pero al rebasar los 6.0 GPa, (presión crítica) los nanotubos empiezan a colapsar espontáneamente a una cintas o listones que tienen su sección transversal en forma ovalada, conduciendo a cambios discontinuos en el volumen aumentando la presión. Sus resultados demostraron una transición reversible pero incluso con histéresis, sin embargo; experimentalmente no logró demostrar que la estructura deformada regresara a su estado natural cuando la presión fue liberada. Realizar una simulación similar para los rollos de TNT podría ser de mucha ayuda, pero dado sus distintivos diámetros “grandes” (10 nm)

esta simulación está por el momento fuera del alcance de este trabajo especialmente por los tiempo de cómputo, pero sería de gran utilidad para comprender plenamente los cambios dependiente que suceden en estas estructuras después de los 2.5 GPa.

## **5.4 Análisis de los nanotubos de titanatos de sodio y potasio después de las corridas de alta presión**

Los espectros Raman fueron tomados una vez que se terminó el experimento de alta presión, es decir; una vez que la celda de presión fue abierta se observó que se había formado una película delgada de unos cuantos nm de espesor del material post presionado: HP1 para el caso de los NaTNT y HP3 para el caso de los NaTNT+K, sobre el diamante inferior de la DAC y para las micrografías de microscopía electrónica el material se recuperó al depositar unas gotas de etanol sobre el diamante inferior hasta remover la película delgada, después este líquido se colocó en un vial, acto seguido se dispersó por medio de un baño ultrasónico por 5 minutos y finalmente se depositó en una rejilla de carbono comercial (lacey carbón).

En general se observa que, en el diamante inferior, el sello había sido notablemente lastimado y la muestra había sufrido cambios de coloración después de las corridas de presión (figura 5.4), los cambios de coloración de la muestra no fueron uniformes, sino que en la periferia la coloración fue oscura a diferencia del centro que observó un color más claro.

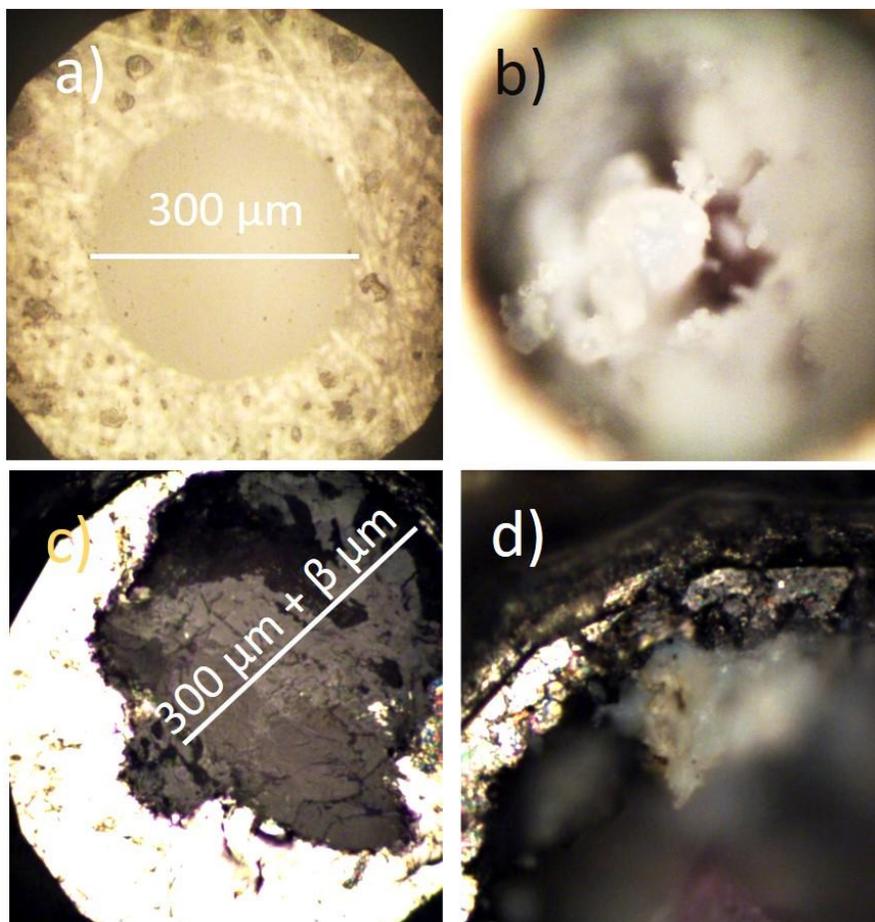


Figura 5.4. a) El sello metálico antes de ser sometido a presión, b) la muestra de los TNT antes de ser sometidos a presión, c) sello metálico notablemente lastimado después de las corridas de presión y también se observa la formación de la película delgada sobre el diamante y d) Muestra de diferente coloración después de las corridas de presión.

Estos cambios de coloración tienen sentido si consideramos que la presión deja de ser hidrostática primero en la parte más externa del diámetro interno sello metálico y en menor medida en el centro del mismo. Los espectros Raman fueron tomados en 3 zonas distintas; La zona más externa del diámetro interno del sello metálico (periferia), la zona más central del diámetro interno del sello metálico (centro) y la zona localizada entre el centro y la periferia (Semi-periferia) (figura 5.4.1).

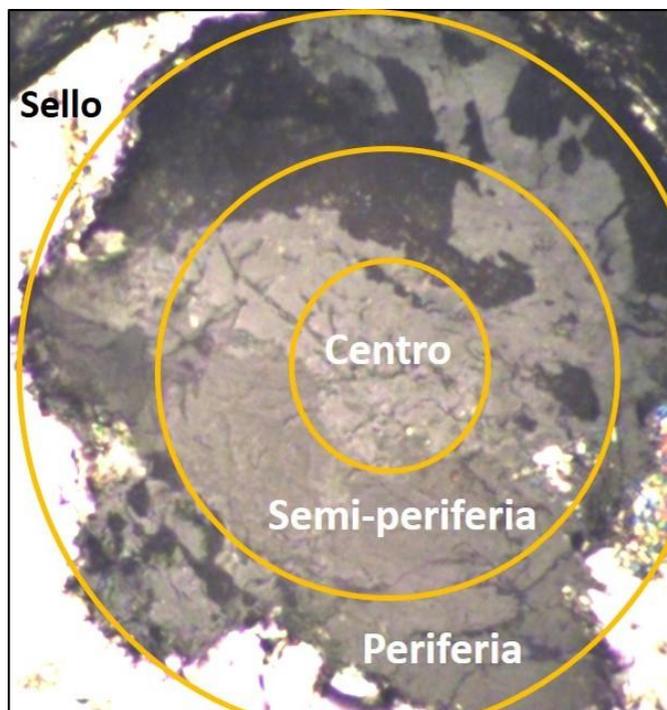


Figura 5.4.1. Se observan las diferentes zonas en las que fueron tomados los espectros Raman de las muestras después de presión.

Los espectros Raman de HP1 y HP3 fueron comparados con los espectros Raman de NaTNT y NaTNT+K respectivamente y con el espectro Raman de la anatasa (figura 5.4.2). Los espectros Raman del Centro para HP1 y HP3 se observan muy parecidos a los de presión atmosférica pero con corrimiento hacia las bajas frecuencias en todas las bandas Raman, para el caso de HP1 la frecuencia de los fonones de NaTNT que normalmente se encuentran en  $274\text{ cm}^{-1}$ ,  $444\text{ cm}^{-1}$ ,  $660\text{ cm}^{-1}$ ,  $700\text{ cm}^{-1}$  y  $906\text{ cm}^{-1}$ , fueron observados en  $269\text{ cm}^{-1}$ ,  $435\text{ cm}^{-1}$ ,  $656\text{ cm}^{-1}$ , el de  $692\text{ cm}^{-1}$  y  $904\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, esto debido a una posible elongación de los enlaces resultados de la liberación de la presión, mientras que para el caso de HP3 las bandas Raman de NaTNT+K ubicadas en  $278\text{ cm}^{-1}$ ,  $444\text{ cm}^{-1}$ ,  $644\text{ cm}^{-1}$ ,  $700\text{ cm}^{-1}$  y  $898\text{ cm}^{-1}$  se encontraron en  $274\text{ cm}^{-1}$ ,  $440\text{ cm}^{-1}$ ,  $642\text{ cm}^{-1}$ ,  $695\text{ cm}^{-1}$  y  $896\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, en general los corrimientos Raman de los HP1 (promedio de  $9\text{ cm}^{-1}$ ) fueron

mayores que los HP3 (promedio de  $4 \text{ cm}^{-1}$ ) lo que podría dar indicios de que los NaTNT+K son más rígidos y fueron menos afectados por el efecto de la presión.

La zona de la Semi-periferia en HP1 y HP3 las bandas Raman observadas se ubicaron en  $122 \text{ cm}^{-1}$  que Gajovic et al.[54] han asignado al enlace Na-O, en  $190 \text{ cm}^{-1}$  reportado como el modo  $A_{1g}$  de la anatasa, es más intenso en HP1 que en HP3, los modos Raman de  $274\text{-}278 \text{ cm}^{-1}$  y  $444 \text{ cm}^{-1}$  se observan ensanchados y corridos hacia las bajas frecuencias, lo que implica distorsiones progresivas en los octaedros de  $\text{TiO}_6$  de la estructura, mientras que la banda de  $906 \text{ cm}^{-1}$  es apenas visible pero corrida hacia las altas frecuencias, posiblemente indicando una disminución en la distancia inter-laminar.[66], [71]

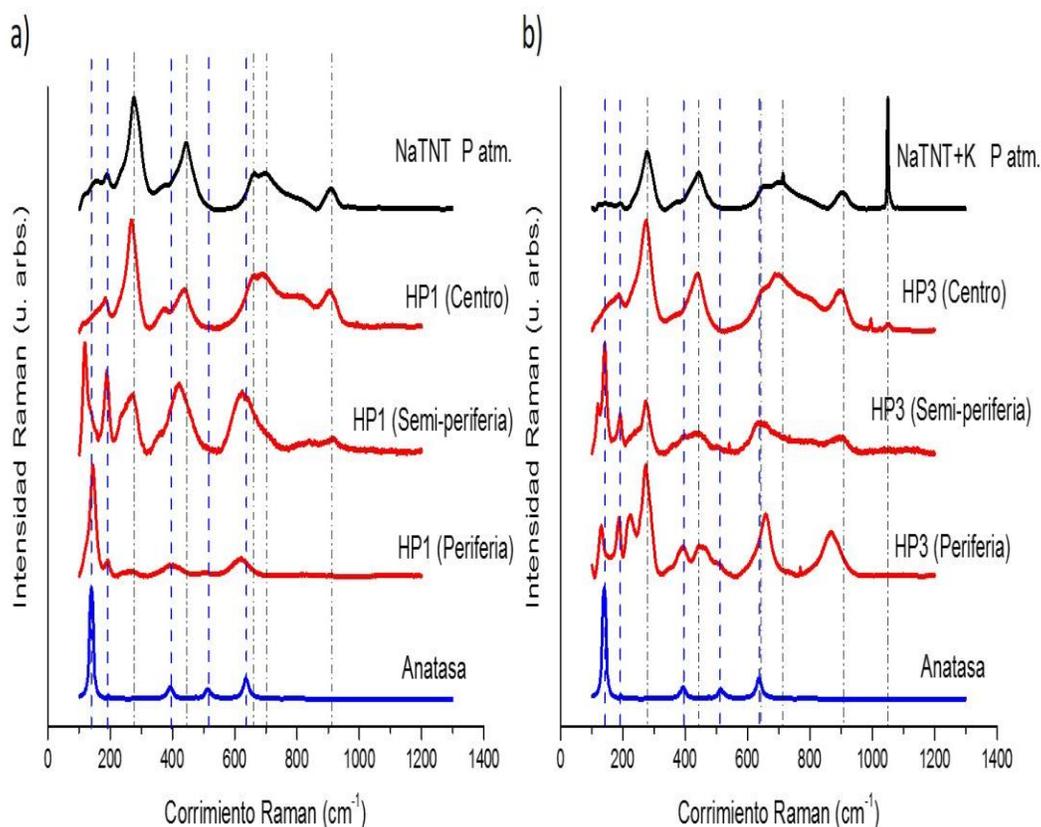


Figura 5.4.2. a) Espectros Raman de NaTNT y anatasa tomados a presión atmosférica y comparados con HP1 tomados en diferentes zonas. b) Espectros Raman de NaTNT+K y anatasa tomados a presión atmosférica y comparados con HP3 tomados en diferentes zonas. (líneas azules son los modos Raman de la anatasa y las líneas delgadas de color negro son los de los TNT).

En la zona de la periferia el espectro Raman de HP1 apunta más hacia una transición de fase (NaTNT a anatasa) posiblemente se trata del colapso de nanotubos resultado de la presión ejercida, los modos  $E_g$  y  $A_{1g}$  característicos de la anatasa son observados en esta zona de HP1 con intensidades correspondientes a un espectro Raman de anatasa tomada en condiciones normales de presión, la banda ubicada alrededor de  $274\text{ cm}^{-1}$  de los TNT es apenas visible pero muy ancha en este espectro, y las otras bandas no queda muy claro si son correspondientes con la fase anatasa o si son de los NaTNT. El espectro Raman de HP3 de la Zona de periferia indica una transición de fase (NaTNT+K a  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ) esto concuerda con estudios realizados por Liu et al. [97] en los que observa una evolución de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  a  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  debido a la pérdida de cationes de sodio lo que pudo haber ocurrido durante el aumento (o durante la disminución abrupta al abrir la celda) abrupto de presión, la figura 5.4.3 muestra una comparativa entre espectro obtenido por Viana et al.[98] y el espectro obtenido de HP3 en la zona de la periferia en el que se observa gran parecido entre ambos espectros.

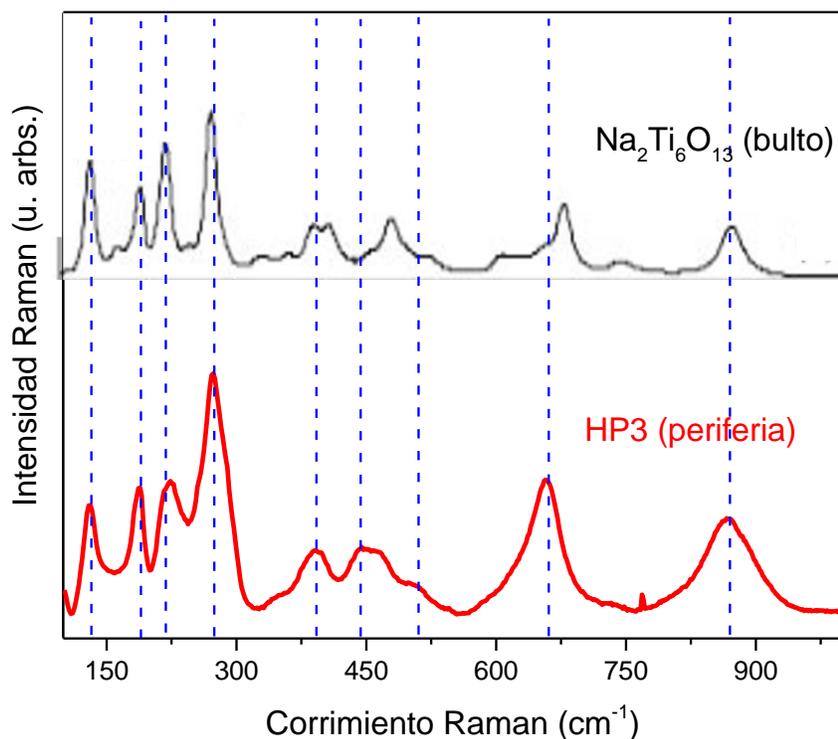


Figura 5.4.3. Comparativa entre el espectro Raman HP3 en la zona de la periferia y el obtenido por Liu et al. [97] para hexatitanatos en bulto.

Los cambios estructurales de las muestras de  $\text{NaTNT}$  y  $\text{NaTNT}+\text{K}$  después de presión (HP1 y HP3, respectivamente) también fueron revelados por análisis de HR-TEM y ayuda del software Gatan DigitalMicrograph® obteniendo micrografías de fragmentos de muestras de HP1 y HP3 (figuras 5.4.4 y 5.4.5), los patrones obtenidos por SAED revelan que ambas muestras HP1 y HP3 sufrieron una contracción plástica de aproximadamente del 5% en el plano (002) que como ya se ha mencionado es el indicativo para la distancias inter-laminar, resultados que concuerdan con los obtenidos por Raman para HP1 y HP3.

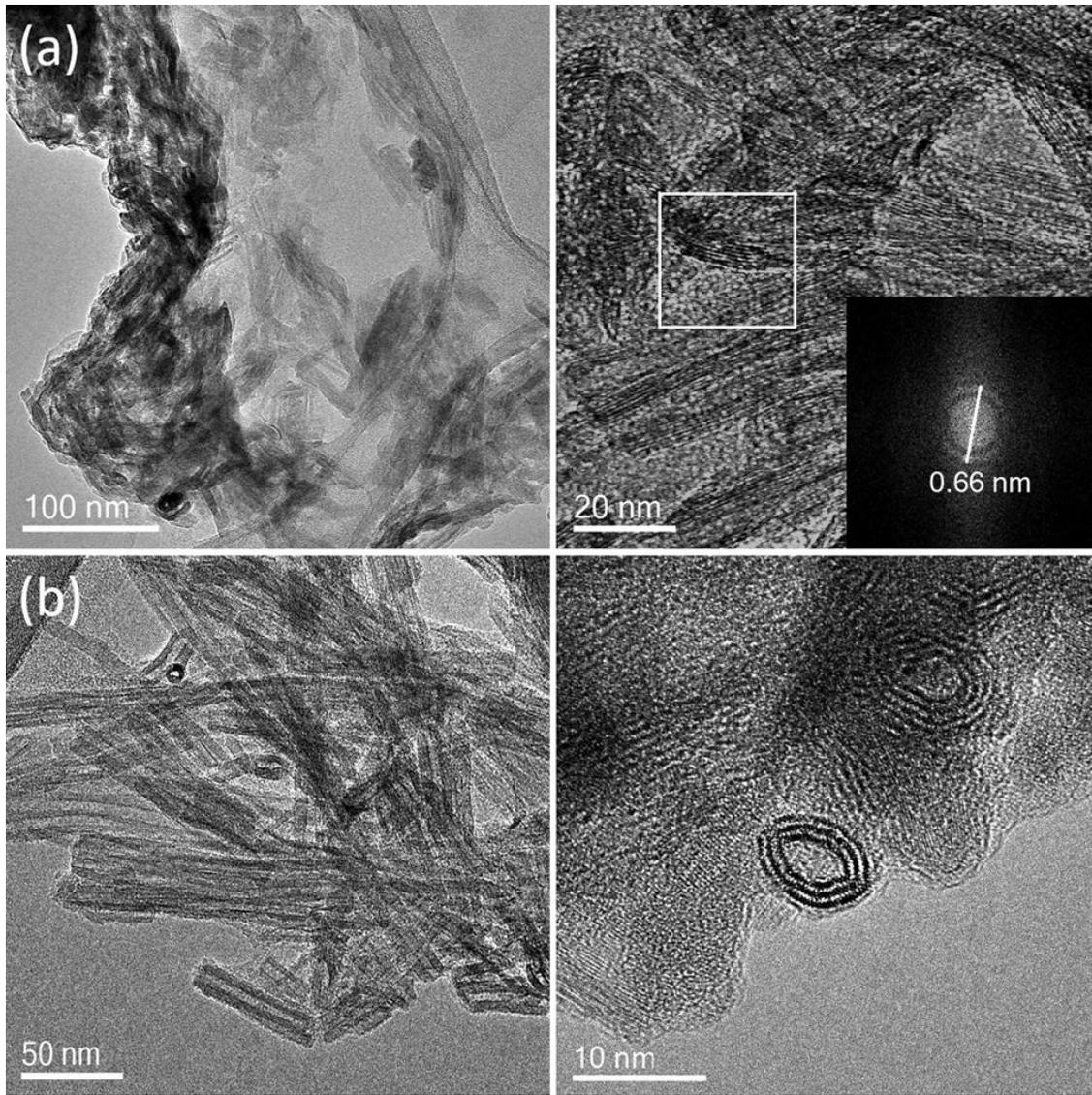


Figura 5.4.4. Imágenes de HR-TEM de NaTNT después de presión (HP1) donde en a) se observan como los NaTNT fueron dañados por el efecto de la presión ya que la morfología no se encuentra bien definida y b) observamos que la longitud de algunos nanotubos es menor en comparación con los NaTNT a presión atm.

En ambos materiales es alto el grado de desorden en el apilamiento de los nanotubos, las micrografías muestran también segmentos de tubos rotos, y las orillas de varios nanotubos que claramente documentan que la compactación se produce transversalmente al eje del nanotubo (figura 5.4.4 b)), el grado de contracción en el plano (002) es mayor en la muestra NaTNT+K (0.75 nm vs 0.70 nm (HP3)) mientras que en NaTNT (0.70 nm vs 0.66 nm (HP1))

(figura 5.4.5). Las micrografías muestran que algunas láminas o capas del tubo han sido deformadas a cintas enrolladas, quizás como un indicativo del colapso del tubo o la ruptura del mismo. Acercamiento sobre las paredes del nanotubos muestran cuadros de distorsión en plano (002), los cuales no habían aparecido en la muestras sin presurizar, los patrones de difracción de los racimos de TNT muestran que la estructura  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  se sigue manteniendo, pero dado los puntos difusos en los patrones de difracción y la aparición de otros, no se descarta la posibilidad que haya transcurrido una transición de fase como es indicado por Raman, aunque de momento es complicado demostrar esto por microscopia electrónica.

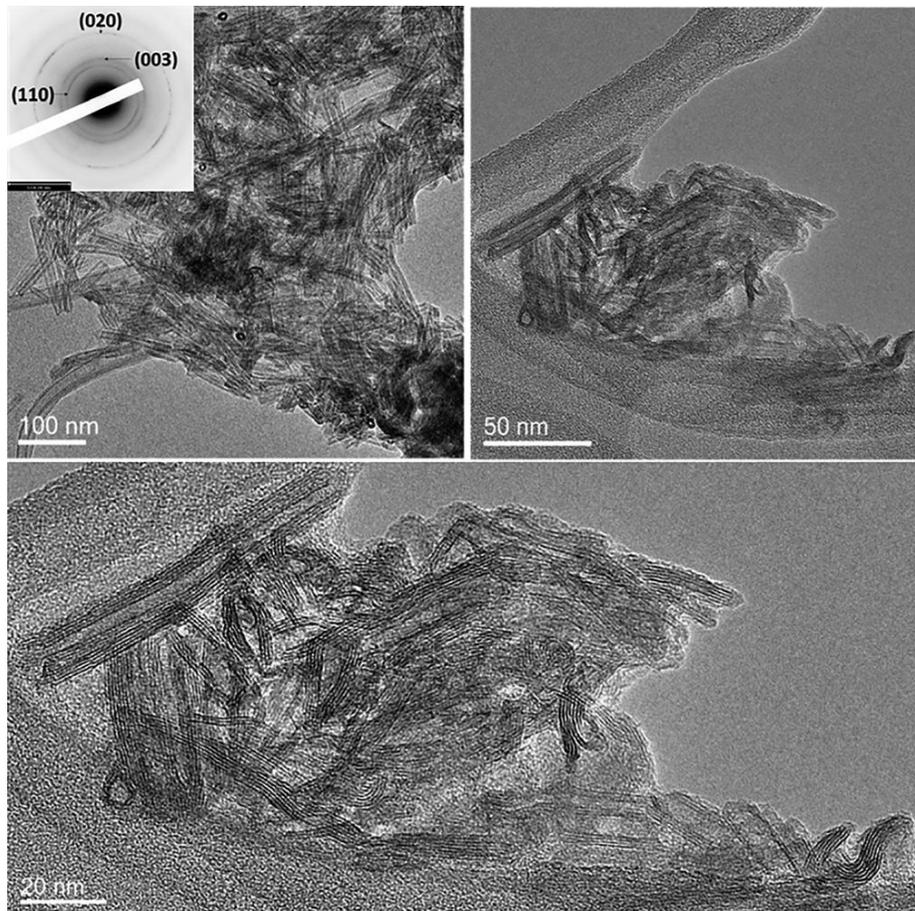


Figura 5.4.5 Micrografías de HR-TEM de  $\text{NaTNT}+\text{K}$  después de presión (HP3). Donde se observa como los nanotubos sufrieron cambios significativos.

# CAPITULO 6

## 6. NANOCOMPOSITOS (CNT-NATNT)

## **6. Nanocompositos (CNT-NaTNT)**

En este capítulo analizarán y discutirán los resultados de las caracterizaciones realizadas a los nanocompositos sintetizados de NaTNT mezclados con SWCNT (CNT-NaTNT), la primera síntesis de CNT-NaTNT lote#1 (L1) se divide en 2 muestras la que quedó suspendida que fue denominada como “A” (L1-A) y la que precipito “B” (L1-B), mientras que el otro nanocomposito de CNT-NaTNT lote #2 (L2) solo es esta muestra.

### **6.1 Análisis del nanocomposito CNT-NaTNT (lote #1)**

Las micrografías obtenidas por HR-TEM del nanocomposito de las muestras L1-A y L1-B que de observan en la figura 6.1 no es del todo posible diferenciar de manera precisa entre los CNT y los NaTNT ya que como en las muestras de los TNT el alto grado de desorden es también una característica de este nanocomposito, se apilan de manera aleatoria y desordenada, en la figura VI.1 a) se observan nanotubos de más de 400 nm de longitud, dimensión que es correspondiente para los SWCNT y en el b) de esta figura se observan nanotubos con longitud correspondientes a los NaTNT (~150 nm), también se observan otros nanotubos de aproximadamente 2 nm de diámetro, dimensión que es más acorde al diámetro de los SWCNT. Mohamed et al,[16] en su nanocomposito de Titanatos (nanolistones)-CNT no le fue posible diferenciar entre estas estructuras por microscopia electrónica, en nuestro caso es atribuido a que la distribución de tamaño de los diámetros de los NaTNT es de ~10 nm y los SWCNT al agruparse en racimos, forman tubos de diámetros muy similares, esto diferente al experimento realizado por Liu et al,[34] quienes utilizaron en la síntesis de su nanocomposito, nanotubos de carbono multicapa (MWCNT), en sus micrografías se observa

que la distribución de tamaño del diámetro de los MWCNT era mucho mayor que la de sus nanotubos de titanatos.

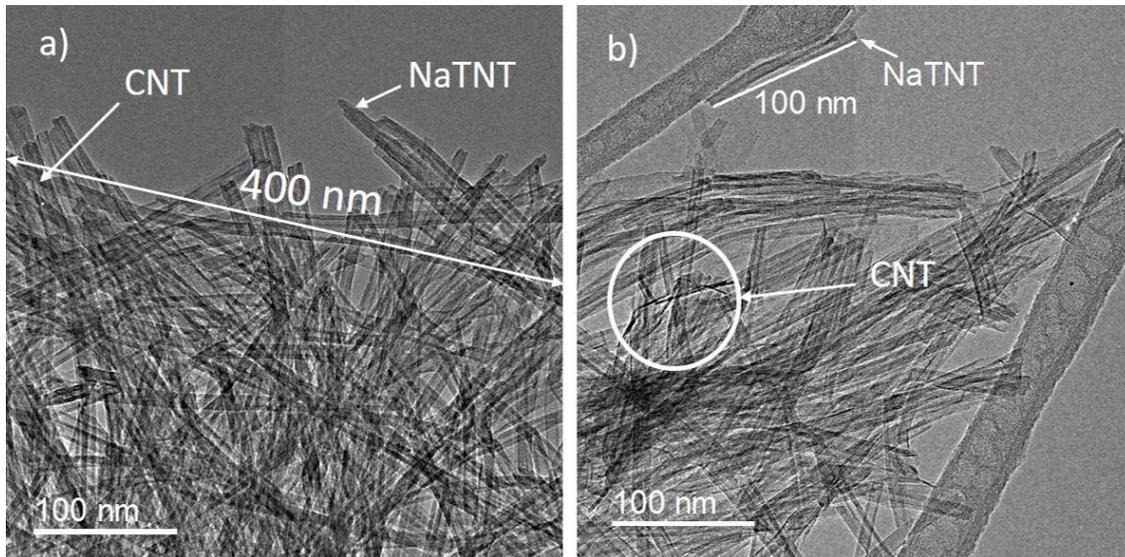


Figura 6.1 Micrografías de HR-TEM de a) Lote #1 muestra A (L1-A) y b) Lote #1 muestra B (L1-B).

La Figura 6.1.1 muestra los difractogramas de las muestras L1-A, L1-B, NaTNT obtenidos de XRD, se compararon las muestras L1-A y L1-B con la de los NaTNT, se observan picos centrados en  $9.6^\circ$ ,  $24.2^\circ$ ,  $28.2^\circ$ ,  $48.3^\circ$ , que de acuerdo a la carta JCPDS 31-132 corresponden a la fase  $\text{Ti}_3\text{O}_7$ , que son los característicos de los NaTNT, por lo tanto esta misma fase es correspondiente para las muestras L1-A y L1-B, ya que solo se observó un pico extra, alrededor de  $44^\circ$ , que claramente fue una reflexión producida por el sustrato en el que se colocó la muestra para tomar las mediciones, la ausencia de las reflexiones en  $2\theta$  ( $26.6^\circ$  y  $43.9^\circ$ ) de los planos (002) y (101) respectivamente, (características de las estructuras de grafito y CNT)[99][100], en las muestras L1-A y L1-B, se puede atribuir a la dispersión homogénea de CNT en la matriz de los NaTNT y también a que no hubo segregaciones de CNT en el nanocomposito, además, el bajo porcentaje en peso de los CNT con respecto el

precursor de  $\text{TiO}_2$  fase anatasa (razón de 2%) juegue un rol determinante para estas observaciones[101]. Resultados similares fueron obtenidos por otros grupos[31], [102], [103], ya que en los diferentes nanocompositos que han sintetizado, la ausencia de la difracción en  $2\theta = 26.6^\circ$  que es característica de los SWCNT, parece ser un común denominador, además Oh y Cheng[31] concluyen que la ausencia de los picos de difracción de los MWCNT en su nanocomposito de MWCNT/ $\text{TiO}_2$  es debido a la actividad de foto-degradación del compuesto.

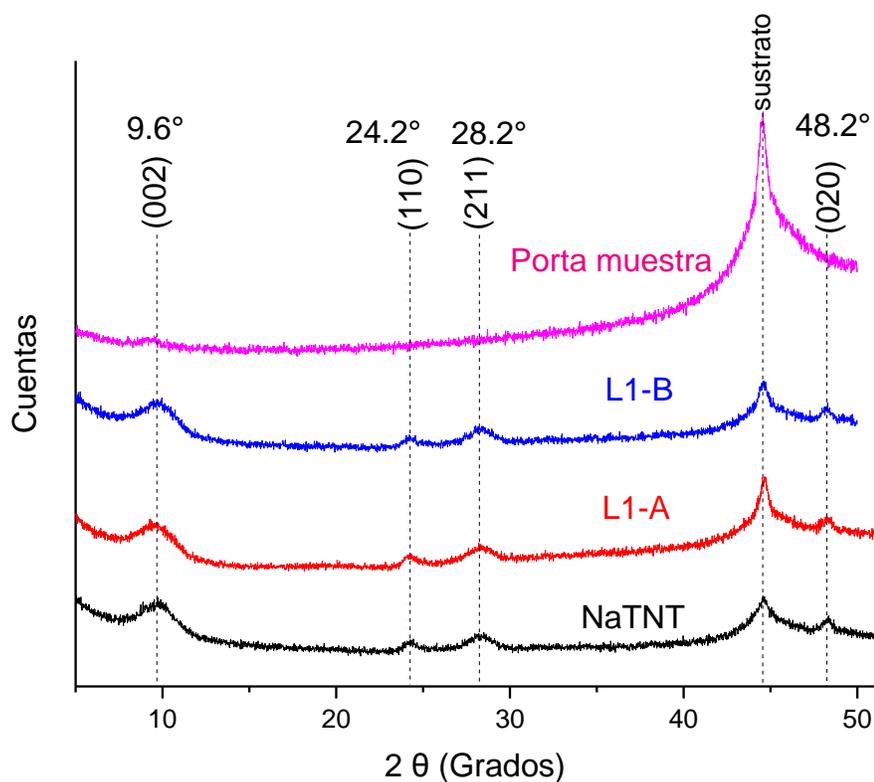


Figura 6.1.1. Difractogramas de las muestras: L1-A, L1-B, NaTNT y del sustrato en el que se tomó la medición.

Los resultados de XEDS fueron tomados de diferentes zonas, los mapeos elementales de la muestra L1-B (figura 6.1.2) muestran en general una distribución uniforme de sodio, oxígeno

y titanio, sin embargo no es del todo posible seguir la línea KA del carbono, porque aunque está presente no ayuda a identificar las morfologías de los SWCNT, este resultado contrasta con el mapeo elemental de la muestra L1-A (figura 6.1.3) en el que sí fue posible seguir la línea KA del carbono lo que permite observar estructuras de carbono (tubulares) de unas cuantas micras de longitud y unos cuantos nanómetros de diámetro, los otros elementos (Ti, O y Na) también están presentes en esta muestra, y son consistentes con las de los NaTNT, este análisis sugiere que los nanotubos de carbono se agruparon en racimos de 4 a 8 nanotubos de carbono, y los NaTNT se enrollaron en los CNT o en algunas zonas solo de depositaron sobre ellos. La razón atómica Na/Ti en la muestra L1-A fue de 0.50 mientras que para L1-B fue de 0.74, la razón de la muestra L1-A es inferior a la esperada para estructuras de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  que es de 0.63, mientras que la razón atómicas Na/Ti de la muestra L1-B es relativamente superior al valor de 0.63, pero este resultado es consistentes con los valores obtenidos para los NaTNT y NaTNT+K (0.70 y 0.73 respectivamente), otra diferencia entre el nanocomposito del lote #1 de las muestras A y B es que el porcentaje atómico de carbono también es diferente, para la muestra L1-A es de 63.5%, mientras que para la L1-B es de 53.5% , un 10% más para la muestras L1-A, lo que concuerda con la coloración de la muestras, siendo la muestra más oscura la de mayor contenido de carbono (L1-A) y viceversa.

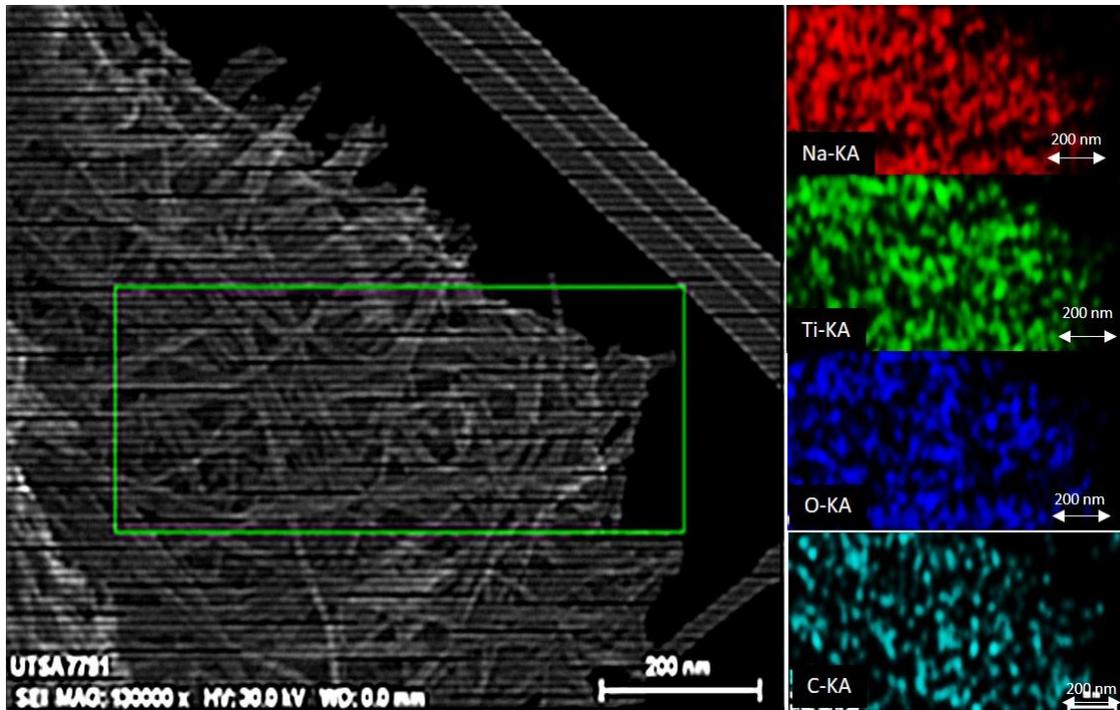


Figura 6.1.2. Mapeo elemental de la muestras L1-B donde se observan la presencia de los elementos, sin embargo no fue posible distinguir la morfología correspondiente a los nanotubos de carbono.

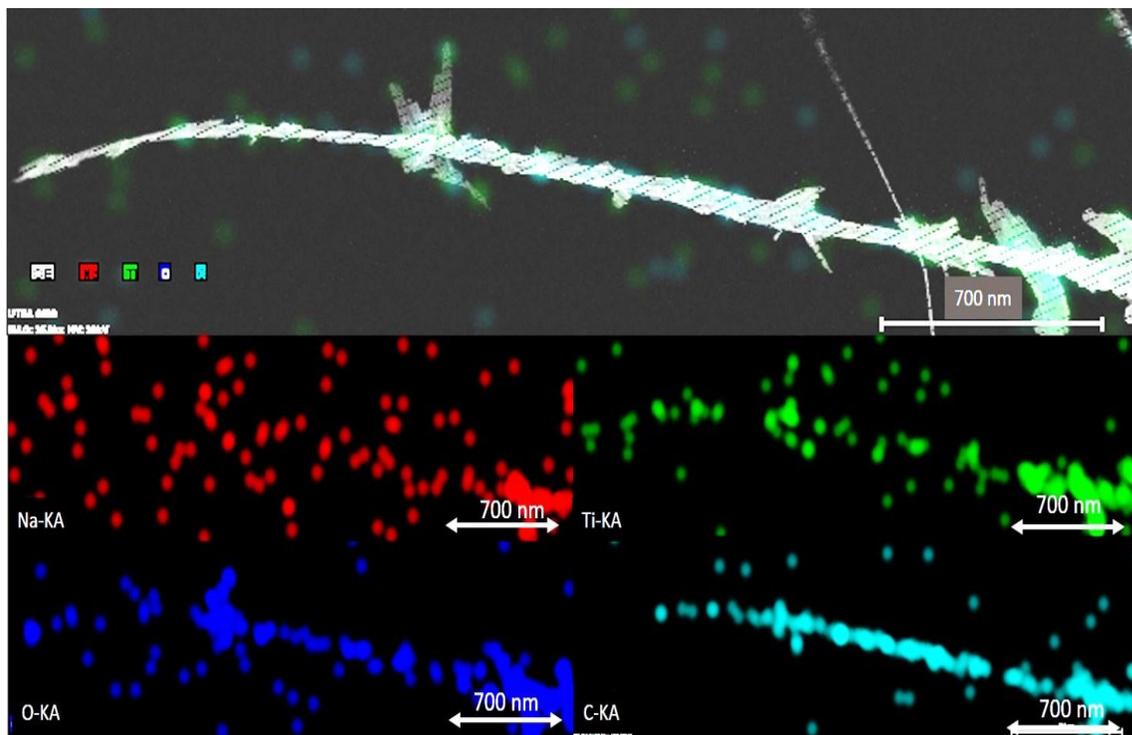


Figura 6.1.3. Mapeo elemental de la muestra L1-A, en el que se observan la presencia de los elementos presentes en la muestra y además es posible apreciar y distinguir las morfologías correspondientes a los CNT y NaTNT.

Las micrografías obtenidas por SEM/STEM (BF) de la muestra L1-B (figura 6.1.4) se observan dimensiones que van más acorde a los NaTNT, en la figura 6.1.4 a) se observan morfologías que podrían confundirse con nanoalambres o nanobarras sin embargo esta duda es disipada cuando la micrografía es tomada en modo STEM/BF (figura 6.1.4 b)), aun así es complicado señalar con certeza en la muestra L1-B la ubicación de los CNT en este nanocomposito.

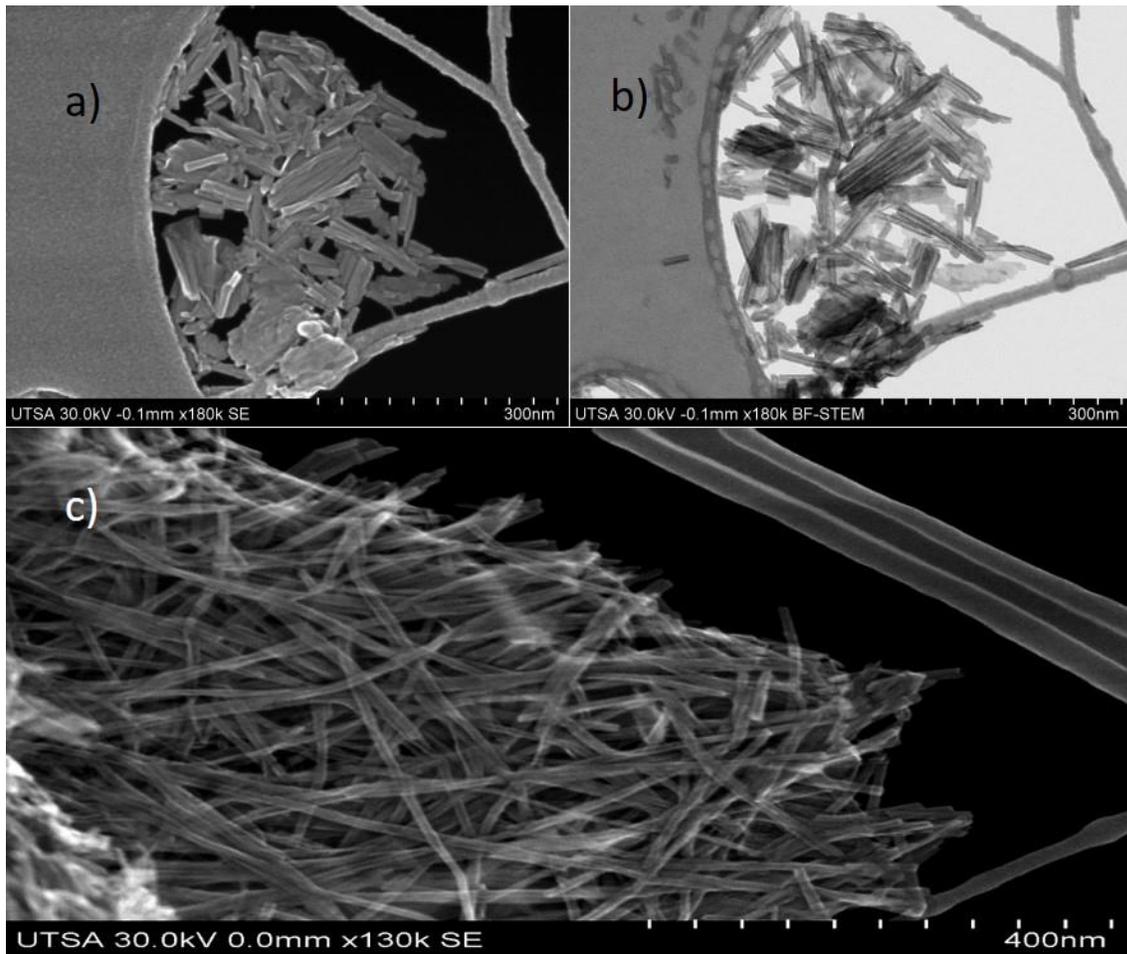


Figura 6.1.4. Micrografías tomadas por SEM/STEM de la muestra L1-B. a) las dimensiones son correspondientes a los NaTNT, sin embargo, no es posible distinguir si se trata de nanotubos o alguna otra morfología. b) es la misma muestra que a) pero tomada en BF-STEM, para mostrar que se trataba de morfología tubular y c) solo se observan los NaTNT, no se puede mostrar la presencia de los CNT.

A diferencia de las micrografías de la muestra L1-B (figura 6.1.5), las micrografías obtenidas por SEM/STEM (figura 6.1.5) de la muestra L1-A, se observan nanotubos con diámetros de

~1-2 nm y de unas pocas micras en su longitud (CNT), se observan también nanotubos con longitudes de 100-200 nm y de alrededor de 10 nm de diámetro (NaTNT), se observa también como los NaTNT en algunos casos se colocaron de manera paralela y en otros de manera aleatoria sobre los CNT, a esta forma de distribución de los dos diferentes nanotubos (NaTNT y CNT) se le denominó “decorado”, es decir; CNT decorados con NaTNT, estos resultados son correspondientes con los obtenidos por XEDS y los mapeos elementales realizados a la muestra L1-A.

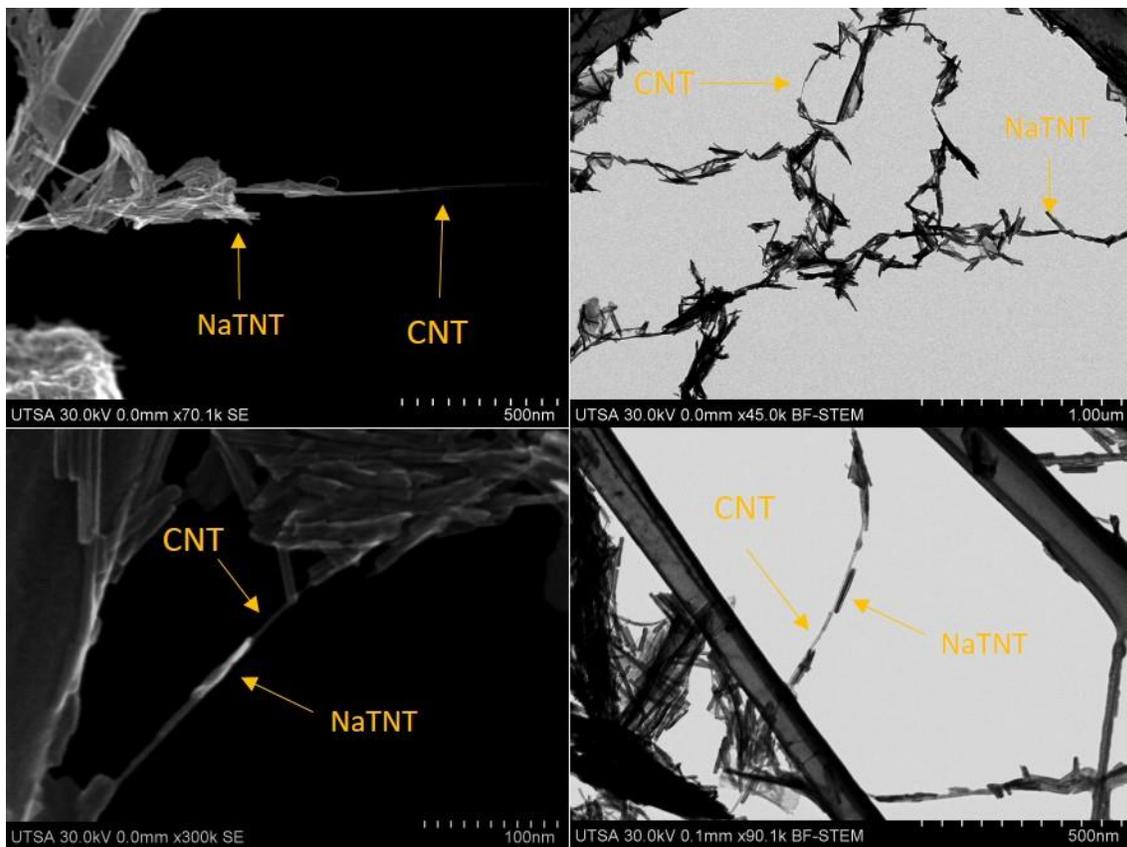


Figura 6.1.5 Micrografías obtenidas por SEM/STEM-BF de la muestra L1-A, donde se observa que los NaTNT están decorando los SWCNT.

Los modos Raman identificados en nuestro precursor de SWCNT (CVD) fueron las bandas centradas en 258, 1333, 1552 y 1574  $\text{cm}^{-1}$ , dichos modos son identificados como: Modo de Respiración Radial (siglas en ingles de Radial Breathing Mode, RBM), el modo de Desorden

Inducido (D), el Modo Tangencial Axial ( $G^+$ ) y por último el Modo Transversal Radial ( $G^-$ ) respectivamente, las bandas Raman obtenidas corresponden con las que han sido reportadas por otros grupos de investigación.[104]–[107]. Mientras que las bandas de los NaTNT son las mismas que hemos mencionado en el capítulo y que se han reportado por otros [67]-[68]. Las bandas Raman obtenidas de las muestras L1-A y L1-B del nanocomposito (figura 6.1.6) revelan la presencia NaTNT y de SWCNT. El espectro Raman de la muestra L1-B muestra las bandas Raman típicas de los NaTNT un poco corridas hacia las altas frecuencias ( $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ ), en esta muestra el modo RBM de los SWCNT no se alcanzan a observar y los modos tangenciales (multiplicados por un factor de 5) apenas y se pueden observar en el gráfico, lo que podría sugerir que los CNT apenas y se encuentran presentes en el nanocomposito; este resultado es congruente con los resultados obtenidos por XRD, HR-TEM y XEDS; mientras que el espectro Raman de la muestra L1-A, muestra de buena manera el espectro Raman de ambos materiales (NaTNT y CNT), en el nanocomposito A las intensidades relativas de los modos característicos de los SWCNT son superiores a la de los NaTNT por lo que indica una buena distribución de SWCNT en el nanocomposito. En el espectro de L1-A Se observan casi todos los espectros que en el NaTNT aunque la bandas Raman de  $667 \text{ cm}^{-1}$  y  $700 \text{ cm}^{-1}$  características de los NaTNT en el nanocomposito L1-A se observan en solo pico ubicado en  $676 \text{ cm}^{-1}$ , desapareciendo la banda de  $700 \text{ cm}^{-1}$  que es la que ha sido asignada a una flexión del enlace Ti-O-H[93], también se observa un hombro débil marcado en  $\sim 812 \text{ cm}^{-1}$  atribuido a un enlace covalente de Ti-O-H[54], además la banda ubicada alrededor de  $905 \text{ cm}^{-1}$  también fue observada dando seguridad a la formación de nanotubos de titanatos, las bandas de RBM en el nanocomposito también se encontró  $4 \text{ cm}^{-1}$  corrida hacia las altas frecuencias con respecto el precursor de CNT (CVD), el modo de desorden ubicado en  $1330$  no parece haber sufrido cambios significativos, o al menos así lo indica la intensidad relativa que es del

mismo orden en el precursor que en el nanocomposito L1-A, las bandas tangenciales de la muestra A sufrieron corrimientos hacia las altas frecuencias con relación al espectro del CNT, estos resultado se pueden atribuir a que los NaTNT que están decorando a los CNT o que realicen un ligero efecto de presión y acorten la distancias inter-planares de los enlaces[108], o también puede ser causado por el aislamiento de los CNT que anteriormente se encontraban en racimos, permitiendo a estos modos, vibraciones a frecuencias más altas[105], además se debe mencionar que la distancia entre los modos  $G^+$  y  $G^-$  es la misma ( $\sim 22 \text{ cm}^{-1}$ ) para el nanocomposito L1-A y para los CNT. Finalmente, el análisis realizado por espectroscopia Raman para el nanocomposito CNT-NaTNT, lote #1 muestras A y B es congruente con los resultados mostrados anteriormente por otras técnicas.

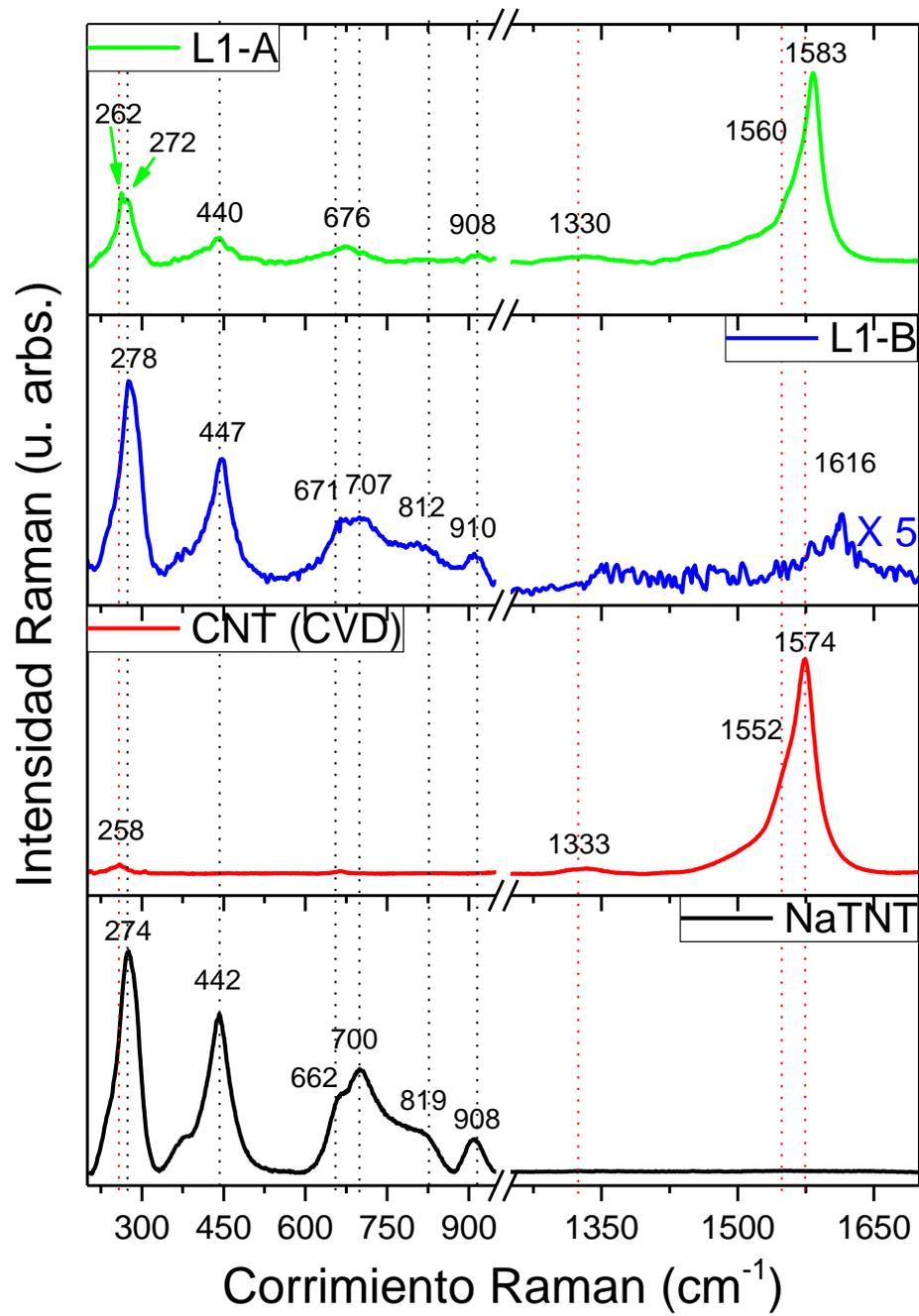


Figura 6.1.6. Espectro Raman de los NaTNT, CNT (CVD), y las muestras del Lote #1 B y A, de abajo hacia arriba.

## **6.2 Análisis del nanocomposito CNT-NaTNT Lote #2**

La Figura 6.2 muestra los difractogramas de las muestras CNT-NaTNT lote #2 (L2), NaTNT y CNT2 (ARC Discharge) obtenidos por XRD, se comparó el difractograma de la muestra L2 contra los difractogramas de los NaTNT y CNT2, se observan picos centrados en 9.8°, 24.2°, 28.4°, 44.0° y 48.3°, que de acuerdo a la carta JCPDS 31-132 todas estas reflexiones corresponden a la fase Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> característica de los NaTNT, a excepción de la reflexión ubicada alrededor de ~40° que de acuerdo a la carta (JCPDS 41-1487) corresponde al plano (101) características de los SWCNT[100], aunque esta reflexión no apareció en las muestras del nanocomposito de CNT-NaTNT del lote #1 A y B. La reflexión de  $2\theta = 26.3^\circ$ , del plano (002), de los SWCNT y MWCNT, se puede observar en el difractograma de los nanotubos de carbono (CNT2), como un pico ancho centrado en ~25.7° sin embargo en la muestra L2 no se pudo observar esta reflexión, estos resultados concuerdan con los obtenidos de las muestras A y B del lote #1 L1, en lo que se atribuía principalmente al bajo porcentaje en peso de CNT utilizados en la síntesis (2%) con relación al TiO<sub>2</sub> (98%), también se señaló que podría ser debido a una buena dispersión de los CNT2 en la matriz de NaTNT y por último el grado de alineación de los SWCNT pudiera estar afectando la reflexión señalada, como lo menciona Cao et al.[99] y todos estos resultados concuerdan con los reportados con otros [31], [101]–[103].

En la tabla VI.1 se compara las reflexiones en  $2\theta$  obtenidas mediante XRD para los nanocompositos L1 (A y B) y L2.

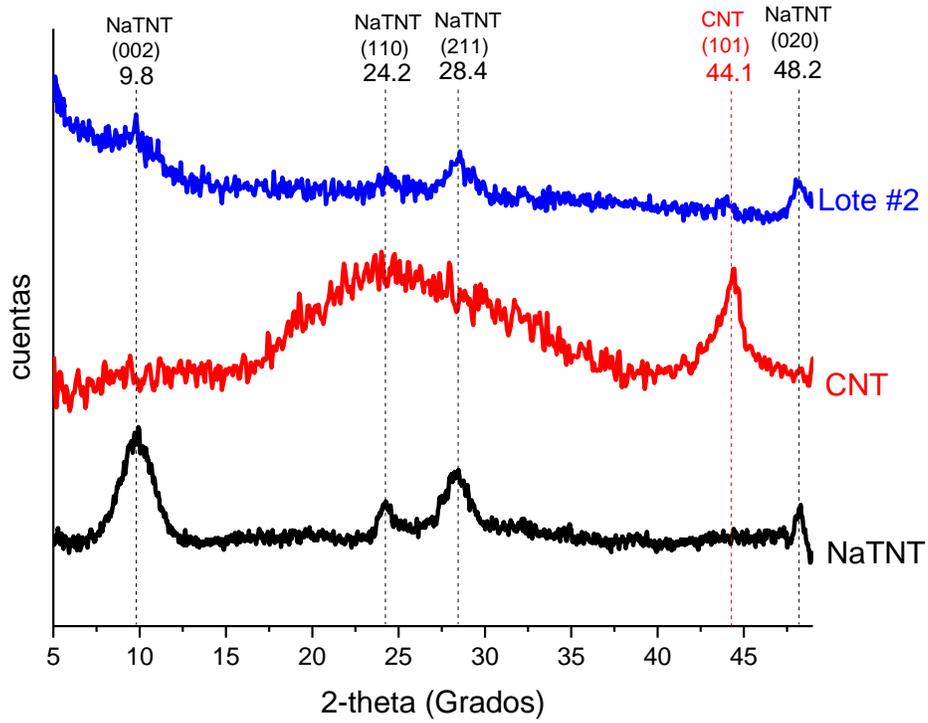
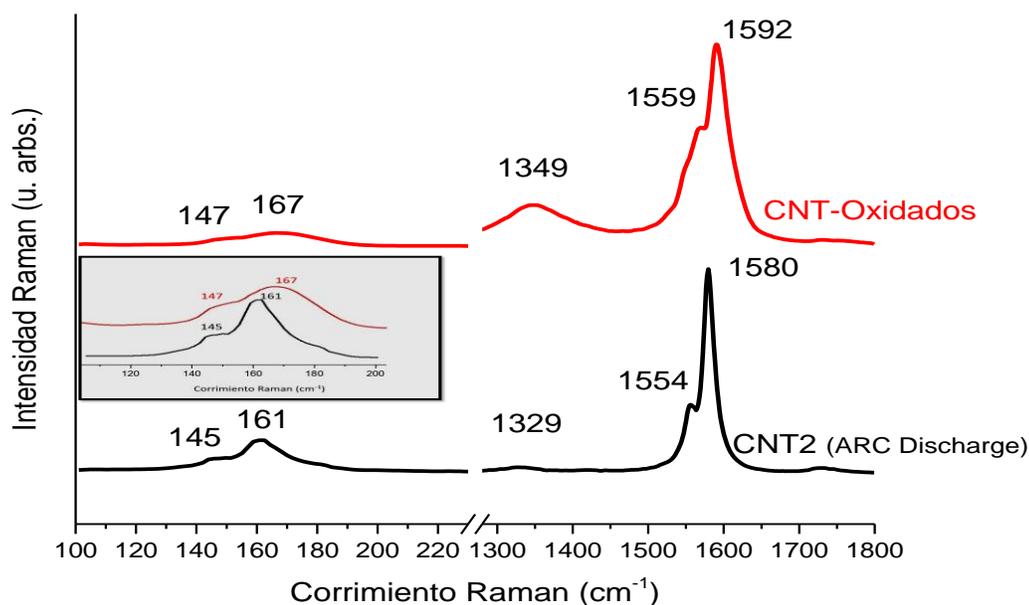


Figura 6.2 Difractograma de las muestras NaTNT y CNT2 comparadas vs la muestra del nanocomposito de CNT-NaTNT del lote #2 (L2).

**Tabla VI.1** Comparativa de las reflexiones en  $2\theta$  de los tres nanocompositos.

Plano	(002)	(110)	(002)	(211)	(101)	(020)
asignado a	NaTNT	NaTNT	SWCNT	NaTNT	SWCNT	NaTNT
posición $2\theta(^{\circ})$	9.6	24.2	25.8	28.2	41.1	48.2
(L1-A)	✓	✓	X	✓	X	✓
(L1-B)	✓	✓	X	✓	X	✓
(L2)	✓	✓	X	✓	✓	✓

En la figura 6.2.1 se observan los espectros Raman de los CNT2 (ARC Discharge) y de éstos después de haber sido oxidados (CNT-Oxidados), el modo RBM de los CNT2 se encuentra centrado en  $161\text{ cm}^{-1}$ , a diferencia de los CNT utilizados para las muestras del lote #1 que estaban en  $254\text{ cm}^{-1}$ , lo que significa que tienen propiedades y distribuciones de radios diferentes, el modo RBM en los CNT-Oxidados se encuentran corridos ligeramente ( $6\text{ cm}^{-1}$ ) hacia las altas frecuencias (inset de la figura 6.2.1), también el modo D (modo de desorden) en los CNT-Oxidados también se encuentra  $20\text{ cm}^{-1}$  desplazado hacia las altas frecuencias y la intensidad relativa de este modo es claramente mayor en esta muestra, lo que indica un mayor desorden y más impurezas en los CNT-Oxidados que en el precursor CNT2. El modo tangencial G- se observa mucho más definido en CNT2, a diferencia de CNT (precursor del lote #1) en el que apenas y se observa un hombro muy débil, lo que sugiere que los nanotubos de carbono en CNT2 se encuentran más definidos que en el precursor utilizado en lote #1 CNT, los modos Raman tangenciales en CNT-Oxidados también se corrieron hacia las altas frecuencias, esto se debe posiblemente a que los nanotubos de carbono después del tratamiento de oxidación superficial se dispersaron de mejor manera y se aislaron permitiendo que las vibraciones en estos modos se den a frecuencias más altas.



#### 6.2.1. Comparativa de los espectros Raman de los CNT2 (precursor) y los CNT-Oxidados.

El espectro Raman del nanocomposito CNT-NaTNT del lote #2 (L2), se compararon con los espectros Raman de los CNT-Oxidados, CNT2 (ARC Discharge) y NaTNT (figura 6.2.2), en general se observa como el espectro Raman del nanocomposito L2, tiene los modos Raman característicos de los SWCNT y de los NaTNT, lo que indica la presencia de ambos materiales (SWCNT y NaTNT). Además en este grafico comparativo se observa que las frecuencias de los modos Raman característicos de los SWCNT (RBM, G- y G+) del nanocomposito L2, concuerdan más con las de los CNT2, que con las de los modos de los CNT-Oxidados (figura VI.10 a)), esto pese a que fueron estos últimos los que se utilizaron para realizar la síntesis de los CNT-NaTNT L2. Este resultado indica que los CNT-Oxidados después ayudaron a que los nanotubos de carbono se dispersaran y se suspendieran de buena manera en el agua desionizada, durante la agitación y durante la síntesis hidrotérmal, al finalizar la misma, estos nanotubos de carbono parecen haber sufrido una pérdida de

oxígenos durante el proceso de la formación de la mezcla de SWCNT y NaTNT, lo que conlleva a que los nanotubos de carbono que se encuentran ya como un producto en el nanocomposito, presenten propiedades ópticas de vibración similares a la de los CNT2 (ARC Discharge) y no como la de los CNT-oxidados. Este resultado se fortalece al analizar el modo D (desorden), en el que se observa que en los CNT-NaTNT L2 la intensidad relativa de este modo baja de manera considerable en comparación del espectro de los CNT-Oxidados que había incrementado, siendo la intensidad relativa del modo D muy similar entre las muestras CNT2 y CNT-NaTNT. También se comparó el espectro Raman de los CNT-NaTNT con el de los NaTNT (figura 6.2.2 b)), en donde se puede observar que casi todos los fonones corresponden entre sí, lo que indica una buena formación de NaTNT, solo el modo Raman asignado a la flexión del enlace Ti-O característico de los NaTNT ubicado normalmente en  $441\text{cm}^{-1}$ , se encontró en  $431\text{cm}^{-1}$  en el nanocompuesto L2. Los resultados de espectroscopia Raman concuerdan con los obtenidos por XRD, ambos sugieren una buena formación de CNT y NaTNT en el nanocomposito CNT-NaTNT lote #2 (L2).

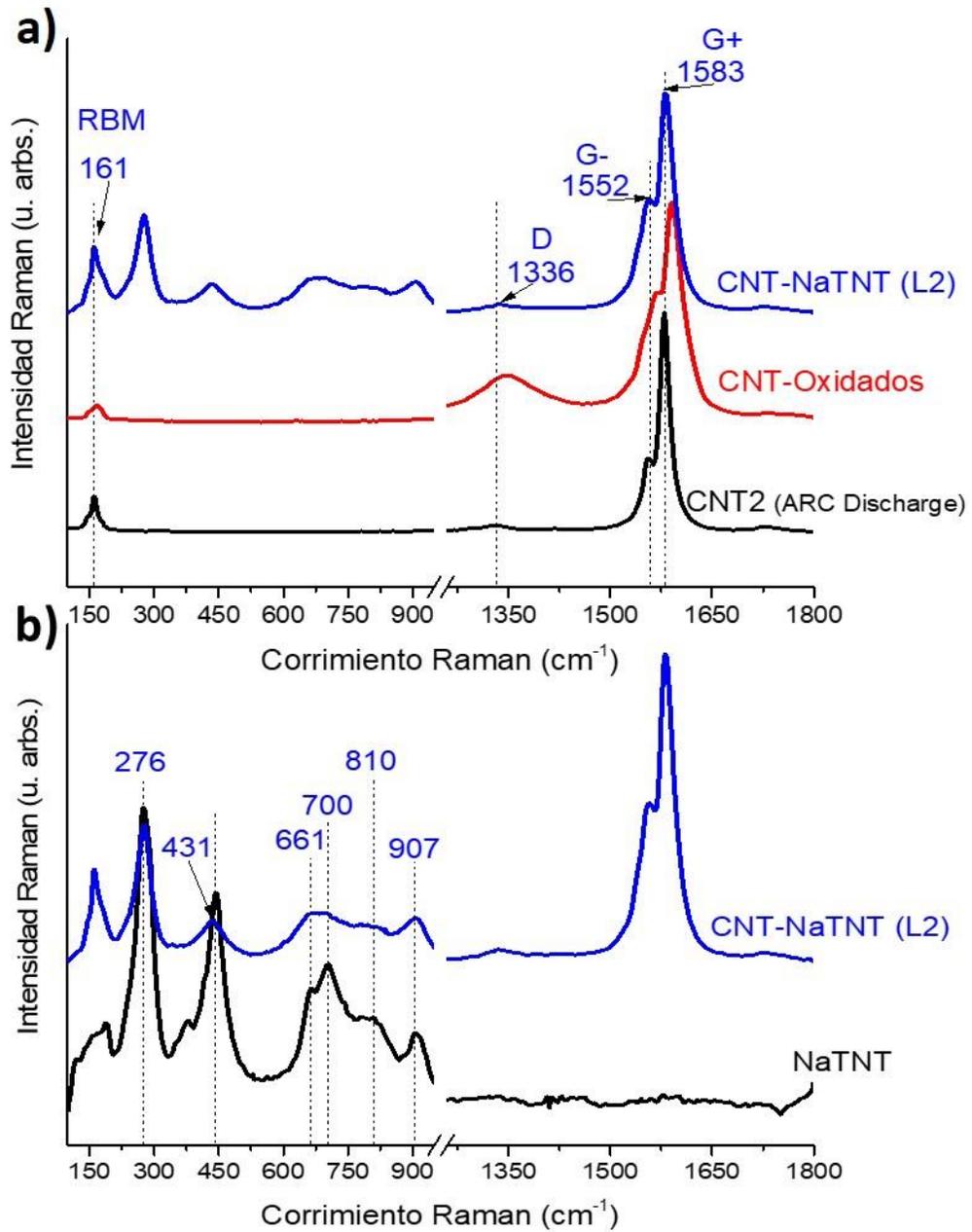


Figura 6.2.2 Espectro Raman de los CNT-NaTNT Lote #2 (L2) comparado con, a) los espectros Raman de los CNT2 (ARC Discharge) y CNT-Oxidados, b) El espectro Raman de los NaTNT.

En la tabla VI.2 se presenta una comparativa de los modos Raman de los dos nanocompositos estudiados en este capítulo.

**Tabla VI.2** Ubicación y asignación de los modos Raman para los nanocompositos

<i>Modo de vibración o Enlace</i>	<i>Rango Frecuencia (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i>	<i>CNT-NaTNT (L1-A) Frec. (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i>	<i>CNT-NaTNT (L1-B) Frec. (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i>	<i>CNT-NaTNT (L2) Frec. (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i>
RBM (*)	140-265	262	X	161
Ti-O-Na+ (+)	260-280	272	278	276
Ti-O (+)	430-450	440	447	431
Ti-O-Ti (+)	660-680	676	671	661
ó Ti-O-Na+ (+)				
Ti-O (+)	690-710	X	707	700
ó Ti-O-H (+)				
Ti-O (+)	895-920	908	910	907
ó Ti-O-Na+ (+)				
D (*)	1320-1350	1330	1350 (muy débil)	1336
G- (*)	1550-1560	1560	X	1552
G+ (*)	1574-1616	1583	1616 (muy débil)	1583

(\*) Corresponde a SWCNT, (+) corresponde a NaTNT

# CAPITULO 7

## 7. CONCLUSIONES

## 7. Conclusiones

1. En los experimentos de síntesis se obtuvieron resultados reproducibles con morfologías tubulares enrolladas de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (NaTNT) con diámetros promedio internos de 5 nm y externos de 10 nm y con longitudes promedio de 120 nm.
2. De las modificaciones con  $\text{K}^+$  se observó que el intercambio iónico es 2.7 veces más eficiente que la impregnación húmeda intercambiando cationes de  $\text{Na}^+$  por  $\text{K}^+$ , con una dispersión homogénea de los iones  $\text{K}^+$  en ambos métodos.
3. Los espectros Raman en los TNT evidencian que la fase de los nanotubos corresponde a trititanatos de sodio  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , con correspondencia a los enlaces  $\text{Ti-O-Na}^+$  ( $\sim 274 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Ti-O}$  ( $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$ ) y la  $\text{Ti-O-Na}^+$  ( $\sim 905 \text{ cm}^{-1}$ ).
4. Los experimentos de presión se realizaron de forma cuasi-hidroestática hasta 4.5 GPa en los NaTNT y 6.5 GPa en los NaTNT+K. La dependencia de las frecuencias de vibración con la presión exhibe un comportamiento escalonado debido a que la deformación de los nanotubos es desordenada y aleatoria, pero sin evidencias de cambios de fase durante este proceso.
5. La magnitud del corrimiento Raman inducido por la presión es mayor en NaTNT aun cuando fueron sometidos a menor presión que los NaTNT+K, ya que la impregnación de los NaTNT con potasio (NaTNT+K) incrementa la rigidez a la deformación y la fractura.
6. Los estudios de alta presión en TNT muestran una deformación lineal y elástica hasta 2 GPa, lo que implica la factibilidad de su aplicación en procesos de catálisis heterogénea.

7. Los análisis realizados por SAED y FFT en el plano (002) mostraron que después de los experimentos de alta presión la deformación es plástica, los HP1 sufrieron una contracción del 4.2%, mientras que para los HP3 fue de 6.7%.
8. Los análisis Raman de distintos racimos de TNT post-presión muestran una transición de fase cristalina, por el cambio abrupto de presión al abrir la DAC, los espectros corresponden a  $\text{TiO}_2$  anatasa y  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  en bulto.
9. Las caracterizaciones realizadas al CNT-NaTNT por ME, Raman y XRD muestran que el nanocomposito exhibe las características de ambos precursores.

## Referencias:

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C60: Buckminsterfullerene,” *Nature*, vol. 318, pp. 162–163, 1985.
- [2] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.
- [3] O. Kharissova, “La estructura del fullereno C60 y sus aplicaciones,” *Cienc. UANL*, vol. V, no. 4, pp. 475–479, 2002.
- [4] Y. Liu, J. Tan, A. Thomas, Ou-Yang, and V. R. Muzykanton, “The shape of things to come: importance of design in nanotechnology for drug delivery,” *Perspective*, vol. 3 (2), pp. 181–194, 2012.
- [5] P. C. Ray, “Size and Shape Dependent Second Order Nonlinear Optical Properties of Nanomaterials and Their Application in Biological and Chemical Sensing,” vol. 736, pp. 5332–5365, 2010.
- [6] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-sayed, “Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes,” *Chem. Rev.*, vol. 105, pp. 1025–1102, 2005.
- [7] D. Huang, G. Luo, L. Yang, and Y. Wang, “SYNTHESIS OF MESOPOROUS  $\text{TiO}_2$  MATERIALS WITH HIGH SPECIFIC AREA USING INORGANIC ACIDS AS CATALYSTS,” *China Particuology*, vol. 3, no. 3, pp. 176–180, 2005.
- [8] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, and T. Sekino, “Formation of Titanium Oxide Nanotube,” vol. 7463, no. 5, pp. 3160–3163, 1998.
- [9] J. D. Obregon do Cormo, “Atividade Fotocatalítica de Nanotubos de Titanatos frente a bactérias,” UNIFRA, 2009.

- [10] W. Wang, J. Zhang, H. Huang, Z. Wu, and Z. Zhang, “Investigation of monolayer dispersion of benzoic acid supported on the surface of H-titanate nanotubes,” vol. 253, pp. 5393–5399, 2007.
- [11] I. A. Santos-López, B. E. Handy, and R. Garcia-De-León, “Titanate nanotubes as support of solid base catalyst,” *Thermochim. Acta*, vol. 567, pp. 85–92, 2013.
- [12] T. Kasuga, “Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties,” vol. 496, pp. 141–145, 2006.
- [13] F. Hu, F. Ding, S. Song, and P. K. Shen, “Pd electrocatalyst supported on carbonized  $\text{TiO}_2$  nanotube for ethanol oxidation,” vol. 163, pp. 415–419, 2006.
- [14] L. Yu and X. Zhang, “Hydrothermal synthesis and characterization of vanadium oxide / titanate composite nanorods,” vol. 87, pp. 168–172, 2004.
- [15] H. Tokudome and M. Miyauchi, “N-doped  $\text{TiO}_2$  Nanotube with Visible Light Activity,” *Chem. Lett.*, vol. 33, no. 9, pp. 4–6, 2004.
- [16] M. M. Mohamed, M. Khairy, and S. Eid, “Activity and stability studies of titanates and titanate-carbon nanotubes supported Ag anode catalysts for direct methanol fuel cell,” *J. Power Sources*, vol. 304, pp. 255–265, 2016.
- [17] B. C. Viana, O. P. Ferreira, A. G. Souza, A. A. Hidalgo, J. Mendes, and O. L. Alves, “Alkali metal intercalated titanate nanotubes : A vibrational spectroscopy study,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 55, no. 2, pp. 183–187, 2011.
- [18] D. V. Bavykin and F. C. Walsh, “The Importance of Nanostructured Titanates,” no. 12, 2010.
- [19] E. Morgado, M. A. S. De Abreu, O. R. C. Pravia, and B. A. Marinkovic, “A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content,” vol. 8, pp. 888–900, 2006.

- [20] I. Alonso and S. López, “Desarrollo estructural y propiedades catalíticas de nanotubos de óxidos metálicos,” 2013.
- [21] R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark, and D. J. Macquarrie, “Supported metal nanoparticles on porous materials . Methods and applications,” *Chem. Soc. Rev.*, no. September 2008, pp. 481–494, 2009.
- [22] P. F. McMillan, “New materials from high-pressure experiments,” *Nature*, pp. 19–25, 2002.
- [23] Z. Wang *et al.*, “Integrating in situ high pressure small and wide angle synchrotron x-ray scattering for exploiting new physics of nanoparticle supercrystals Integrating in situ high pressure small and wide angle synchrotron x-ray scattering for exploiting new physics of,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 93902, no. 2010, pp. 10–15, 2012.
- [24] G. R. Hearne *et al.*, “Effect of grain size on structural transitions in anatase  $\text{TiO}_2$ : A Raman spectroscopy study at high pressure,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, pp. 1–10, 2004.
- [25] J. V Badding, “HIGH-PRESSURE SYNTHESIS , AND TUNING OF SOLID STATE MATERIALS,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 28, pp. 631–658, 1998.
- [26] L. I. Espinosa-Vega, “Allometric Pressure versus Volume behavior of single-walled carbon nanotubes under high pressure,” *Advanced Sci. Eng. Med.*, vol. 5, no. 3, pp. 262–265, 2013.
- [27] M. del C. Rodríguez Aranda, “Espectroscopia Raman de  $\alpha$ -GaN bajo alta presión hidrostática,” 2007.
- [28] L. I. Espinosa-Vega, “Espectroscopia Raman de Nanotubos de Carbono Monocapa Bajo Alta Presión y Alta Temperatura,” 2014.
- [29] B. Tian *et al.*, “Raman Investigation of Sodium Titanate Nanotubes under Hydrostatic Pressures up to 26 . 9 GPa,” *Chin. Phys. Lett.*, vol. 27, no. 2, pp. 26103–

26107, 2010.

- [30] H. Xu, C. Li, D. He, and Y. Jinag, “Stability and structure changes of Na-titanate nanotubes at high temperature and high pressure,” vol. 29, no. 6, pp. 147–150, 2014.
- [31] W. Oh and M. Chen, “Synthesis and Characterization of CNT /  $\text{TiO}_2$  Composites Thermally Derived from MWCNT and Titanium (IV) n -Butoxide,” *Bull Korean Chem. Soc.* 2008, vol. 29, no. 1, pp. 159–164, 2008.
- [32] B. Haghighi and S. Bozorgzadeh, “Talanta Fabrication of a highly sensitive electrochemiluminescence lactate biosensor using ZnO nanoparticles decorated multiwalled carbon nanotubes,” *Talanta*, vol. 85, no. 4, pp. 2189–2193, 2011.
- [33] B. R. Sankapal, H. B. Gajare, S. S. Karade, R. R. Salunkhe, and D. P. Dubal, “Zinc Oxide Encapsulated Carbon Nanotube Thin Films for Energy Storage Applications,” *Electrochim. Acta*, vol. 3, pp. 1–15, 2016.
- [34] X. Liu, R. Yan, J. Zhang, J. Zhu, and D. K. Y. Wong, “Evaluation of a carbon nanotube-titanate nanotube nanocomposite as an electrochemical biosensor scaffold,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 66, pp. 208–215, 2015.
- [35] B. A. Hernandez, K. Chang, E. R. Fisher, and P. K. Dorhout, “Sol - Gel Template Synthesis and,” no. 15, pp. 480–482, 2002.
- [36] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, and E. C. Dickey, “Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation,” 2001.
- [37] M. C. Manique, A. P. Silva, A. K. Alves, and C. P. Bergmann, “Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: characterization, adsorption and photocatalytic activity,” vol. 34, no. 1, pp. 331–339, 2015.
- [38] D. L. Morgan, H. Zhu, R. L. Frost, E. R. Waclawik, and R. V January, “Determination of a Morphological Phase Diagram of Titania/Titanate

- Nanostructures from Alkaline Hydrothermal Treatment of Degussa P25.,” no. 9, pp. 3800–3802, 2008.
- [39] H. G. Yang and H. C. Zeng, “Preparation of Hollow Anatase TiO<sub>2</sub> Nanospheres via Ostwald Ripening,” no. 10, pp. 3492–3495, 2004.
- [40] S. K. Seung Yong Chae, Kim and W. I. Lee, “Preparation of Size-Controlled TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Derivation of Optically Transparent ... Derivation of Optically Transparent Photocatalytic Films,” *Chem. Mater.*, vol. 15, pp. 3326–3331, 2003.
- [41] Q. Zhang and L. Gao, “Tunable Morphologies by the Moderate Hydrothermal Method: Insights from Rutile,” no. 16, pp. 967–971, 2003.
- [42] J. Nian and H. Teng, “Hydrothermal Synthesis of Single-Crystalline Anatase TiO<sub>2</sub> Nanorods with Nanotubes as the Precursor,” pp. 4193–4198, 2006.
- [43] E. Morgado, M. A. S. De Abreu, G. T. Moure, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, and A. S. Araujo, “Effects of thermal treatment of nanostructured trititanates on their crystallographic and textural properties,” vol. 42, pp. 1748–1760, 2007.
- [44] B. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, “Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing,” vol. 567, no. 15, pp. 1307–1311, 1999.
- [45] G. H. Du *et al.*, “Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes,” vol. 3702, no. May 2013, 2001.
- [46] Y. Suzuki and S. Yoshikawa, “Synthesis and thermal analyses of TiO<sub>2</sub>-derived nanotubes prepared by the hydrothermal method,” no. January, pp. 2–5, 2004.
- [47] X. Sun and Y. Li, “Synthesis and Characterization of Ion-Exchangeable Titanate Nanotubes,” pp. 2229–2238, 2003.
- [48] A. Nakahira, W. Kato, M. Tamai, T. Isshiki, and K. Nishio, “Synthesis of nanotube

- from a layered  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in a hydrothermal treatment using various,” vol. 9, pp. 4239–4245, 2004.
- [49] R. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, M. Osada, and Y. Bando, “Structural Features of Titanate Nanotubes / Nanobelts Revealed by Raman , X-ray Absorption Fine Structure and Electron Diffraction Characterizations,” pp. 6210–6214, 2005.
- [50] W. Chen, X. Guo, S. Zhang, and Z. Jin, “TEM study on the formation mechanism of sodium titanate nanotubes,” pp. 1173–1180, 2007.
- [51] W. Wang, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, Q. Wang, and E. C. Dickey, “A study on the growth and structure of titania nanotubes,” pp. 417–422, 2004.
- [52] D. V Bavykin and F. C. Walsh, “Elongated Titanate Nanostructures and Their Applications,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 977–997, 2009.
- [53] M. A. Cortés-Jácome, G. Ferrat, L. . Flores Ortiz, and J. . Toledo-Antonio, “In situ thermo-Raman study of titanium oxide nanotubes,” vol. 126, pp. 248–255, 2007.
- [54] A. Gajovic, I. Frišč, M. Plodinec, and D. Ivekovic, “High temperature Raman spectroscopy of titanate nanotubes ˇ ic,” vol. 926, pp. 183–191, 2009.
- [55] A. Papa *et al.*, “Dispersion of titanate nanotubes for nanomedicine : comparison of PEI and PEG,” pp. 739–746, 2015.
- [56] L. Fernández-werner *et al.*, “Characterization of titanate nanotubes for energy applications,” vol. 12, pp. 66–77, 2017.
- [57] G. Kim, H. Seo, V. P. Godble, Y. Kim, O. Yang, and H. Shin, “Electrophoretic deposition of titanate nanotubes from commercial titania nanoparticles : Application to dye-sensitized solar cells,” vol. 8, pp. 961–966, 2006.
- [58] H. Ou and S. Lo, “Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment : Fabrication , modification , and application,” vol. 58, pp. 179–191, 2007.

- [59] J. Li, “H-titanate nanotube: a novel lithium intercalation host with large capacity and high rate capability,” vol. 7, pp. 62–67, 2005.
- [60] U. R. Rodriguez Mendoza, “Grupo de Espectroscopía Laser y Altas Presiones Universidad de La Laguna,” 2013.
- [61] C. E. Weir, E. . Lippincott, A. Van Valkenburg, and E. N. Bunting, “Infrared Studies in the 1- to 15-Micron Region to 30,000 Atmospheres,” vol. 63, no. I, 1959.
- [62] J. Nuñez Delgado, M. Caceres, and M. Taravillo, “Altas presiones bajo el microscopio,” 2007.
- [63] X. Liu, R. Yan, J. Zhang, J. Zhu, and D. K. Y. Wong, “Biosensors and Bioelectronics Evaluation of a carbon nanotube-titanate nanotube nanocomposite as an electrochemical biosensor scaffold,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 66, pp. 208–215, 2015.
- [64] V. Lordi, N. Yao, and J. Wei, “Method for Supporting Platinum on Single-Walled Carbon Nanotubes for a Selective Hydrogenation Catalyst,” *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 3, pp. 733–737, 2001.
- [65] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*, 1st ed. 2005.
- [66] D. A. Long, *The Raman Effect The Raman Effect A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, 1st ed., vol. 8. 2002.
- [67] J. N. Ferraro, K. Nakamoto, and C. Brow, *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd ed. 2003.
- [68] I. A. Lewis and G. M. E. Howell, “Handbook of Raman Spectroscopy. From the Research Laboratory to the Process Line,” *J. Raman Spectrosc.*, 2004.
- [69] J. Castro-Ramos, A. Villanueva-Luna, and C. Ortiz-Lima, “Raman spectroscopy and

- its applications,” *Opt. pura y Apl.*, no. March 2013, 2013.
- [70] S. Baek, A. Park, J. Kim, A. Shen, and J. Hu, “Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems A simple background elimination method for Raman spectra,” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 98, no. 1, pp. 24–30, 2009.
- [71] S. A. Moggach, D. R. Allan, and J. E. Warren, “research papers Incorporation of a new design of backing seat and anvil in a Merrill – Bassett diamond anvil cell research papers,” pp. 249–251, 2008.
- [72] G. J. Piermarini *et al.*, “Calibration of the pressure dependence of the R 1 ruby fluorescence line to 195 kbar Calibration of the pressure dependence of the R 1 ruby fluorescence line to 195 kbar,” vol. m, no. 1975, 1975.
- [73] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, and R. A. Forman, “Calibration of the pressure dependence of the R 1 ruby fluorescence line to 195 kbar Calibration of the pressure dependence of the R 1 ruby fluorescence line to 195 kbar,” *J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. june 1975, pp. 2774–2780, 1975.
- [74] H. K. Mao, J. Xu, and P. M. Bell, “Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hidrostatic conditions,” *J. Geophys. Res.*, vol. 91, no. april 10, pp. 4673–4676, 1986.
- [75] J. Renau-piqueras and M. Faura, “Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido,” Valencia, 1965.
- [76] C. B. Carter and D. B. Williams, *Transmission Electron Microscopy*, 7th ed. columbus, USA: Springer International, 2016.
- [77] Y. Ge, “CHEM-E5225 : Electron Microscopy,” 2016.
- [78] M. Center, “Auger Electron Spectroscopy ( AES ),” New York, 2009.
- [79] A. Martínez-Orellana, “MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE

- RAYOS-X ( XEDS ),” Malaga, 2010.
- [80] S. A. Speakman, “Introduction to X-Ray Powder Diffraction Data Analysis An X-ray diffraction pattern is a plot of the intensity of X-rays scattered at different angles by a sample,” Michigan, 2012.
- [81] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, and F. Lévy, “Electrical and optical properties of  $\text{TiO}_2$  anatase thin films Electrical and optical properties of  $\text{TiO}_2$  anatase thin films,” vol. 2042, no. 1994, 2012.
- [82] T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, “Raman Spectrum of Anatase,  $\text{TiO}_2$ ,” vol. 7, no. 6, pp. 321–324, 1978.
- [83] T. Ohsaka, “Temperature dependence of the Raman spectrum of in Anatase  $\text{TiO}_2$ ,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 48, no. 5, pp. 1661–1668, 1980.
- [84] G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. B. Metson, K. A. Rodgers, and J. M. Seakins, “The Raman Spectrum of Brookite,  $\text{TiO}_2$ ,” vol. 26, pp. 57–62, 1995.
- [85] S. Andersson and A. D. Wadsley, “The Crystal Structure of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,” *Acta Cryst.*, vol. 14, pp. 1245–1249, 1961.
- [86] Y. Kubota, H. Kurata, and S. Isoda, “Nanodiffraction and Characterization of Titanate Nanotube Prepared by Hydrothermal Method,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, vol. 445, no. October 2014, pp. 37–41, 2006.
- [87] M. Runkel, O. Wittich, A. Feldho, M. Wark, and T. Bredow, “Theoretical and Experimental Study of Anatase Nanotube Formation via Sodium Titanate Intermediates,” *J. Phys. Chem. c*, vol. 119, pp. 5048–5054, 2015.
- [88] E. Morgado, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, M. A. S. De Abreu, and F. C. Rizzo, “Characterization and thermal stability of cobalt-modified 1-D nanostructured trititanates,” *J. solid state Chem.*, vol. 182, pp. 172–181, 2009.

- [89] Y. Wang, J. H. Zhu, and W. Y. Huang, “Synthesis and characterization of potassium-modified alumina superbases,” *Phys. Chemistry Chemistry Phys.*, vol. 3, pp. 2537–2543, 2001.
- [90] Y. Su, M. Lou Balmer, and B. C. Bunker, “Raman Spectroscopic Studies of Silicotitanates,” no. 509, pp. 8160–8169, 2000.
- [91] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, A. A. Lapkin, and F. C. Walsh, “Stability of aqueous suspensions of titanate nanotubes,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 5, pp. 1124–1129, 2006.
- [92] M. Li, Z. Chi, and Y. Wu, “Morphology, Chemical Composition and Phase Transformation of Hydrothermal Derived Sodium Titanate,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. October 2012, pp. 3297–3304, 2012.
- [93] K. R. Zhu, Y. Yuan, M. S. Zhang, J. M. Hong, Y. Deng, and Z. Yin, “Structural transformation from NaHTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanotube to Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> nanorod,” *Solid State Commun.*, vol. 144, pp. 450–453, 2007.
- [94] L. Qian, Z. Du, S. Yang, and Z. Jin, “Raman study of titania nanotube by soft chemical process,” *J. Mol. Struct.*, vol. 749, pp. 103–107, 2005.
- [95] C. Y. Xu, P. X. Zhang, and L. Yan, “Blue shift of Raman peak from coated TiO<sub>2</sub> nanoparticles,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 32, pp. 862–865, 2001.
- [96] J. A. Elliott, J. K. W. Sandler, A. H. Windle, R. J. Young, and M. S. P. Shaffer, “Collapse of Single-Wall Carbon Nanotubes is Diameter Dependent,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. March, pp. 92–95, 2004.
- [97] H. Liu *et al.*, “A Raman spectroscopic and TEM study on the structural evolution of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> during the transition to Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>,” *J. Raman Spectrosc.*, no. August 2009, pp. 1–10, 2010.

- [98] B. C. Viana, O. P. Ferreira, A. G. S. Filho, J. M. Filho, and O. L. Alves, “Structural, Morphological and Vibrational Properties of Titanate Nanotubes and Nanoribbons,” *J. Brazilian Chem. Soc.*, vol. 20, no. 1, pp. 167–175, 2009.
- [99] A. Cao, C. Xu, J. Liang, D. Wu, and B. Wei, “X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 344, no. August, pp. 13–17, 2001.
- [100] V. K. Gupta and T. A. Saleh, “Synthesis of Carbon Nanotube-Metal Oxides Composites ; Adsorption and Photo-degradation,” in *Carbon Nanotubes- From Research Applications*, 1st ed., Dr. Stefano Bianco, Ed. India- Arabia Saudita: INTECH, 2011, pp. 200–300.
- [101] A. Badawi and N. Al-Hosiny, “Dynamic mechanical analysis of single walled carbon nanotubes / polymethyl methacrylate nanocomposite films \*,” *Chin. Phys. B.*, vol. 24, no. 10, pp. 105101–105106, 2015.
- [102] A. Badawi, N. Al-hosiny, S. Abdallah, A. Merazga, and H. Talaat, “Materials Science in Semiconductor Processing Single wall carbon nanotube / titania nanocomposite photoanodes enhance the photovoltaic performance of cadmium selenide quantum dot-sensitized solar cells,” *Mater. Sci. Semicond. Procesing* 26, vol. 26, pp. 162–168, 2014.
- [103] E. Lafuente *et al.*, “The influence of single-walled carbon nanotube functionalization on the electronic properties of their polyaniline composites,” *Carbon* 46, vol. 6, pp. 0–8, 2008.
- [104] F. Henrich *et al.*, “Raman Spectroscopy of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes from Various Sources,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 10567–10573, 2005.

- [105] A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, and R. Saito, “G-band Raman Spectra of Isolated SWCNT: Diameter and Chirality Dependence,” *Mater. Res. Soc.*, vol. 706, no. v, pp. 3–8, 2002.
- [106] A. M. Rao *et al.*, “Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes,” *Science (80-. )*, vol. 275, no. January, pp. 187–192, 1997.
- [107] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman, “Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Science (80-. )*, vol. 298, no. December, pp. 2361–2367, 2002.
- [108] H. J. Ojeda-Galván, A. G. Rodríguez, I. A. Santos-López, R. Mendoza-Cruz, M. J. Yacamán, and B. E. Handy, “Deformation behavior of titanate nanotubes subjected to high pressure,” *J. Appl. Phys.*, vol. 121, no. 2, p. 25902, 2017.

## Productos Académicos

### Publicaciones indexadas

Ojeda-Galván, H. J.; Rodríguez, A. G.; Santos-López, I. A.; Mendoza-Cruz, R.; Yacamán, M. J.; Handy, B. E. “Deformation Behavior of Titanate Nanotubes Subjected to High Pressure”. *J. Appl. Phys.* 2017, 121, 25902.

Aida Hernández-Arteaga, Francisco Delgado Niebla, Ojeda-Galván H. J. Vinogradova Ekaterina, Ricardo Guirado-Lopez, Hugo R. Navarro-Contreras. ”Enhanced Raman Spectroscopy of Acetil-Neuraminic Acid on Silver Nanoparticles: Role of the Passivating agent on the Amplification of the Raman Signal”. Aceptado en *J. Physical-chemistry*.

Guadalupe Valdivieso, Hugo R. Navarro-Contreras, Miguel Jose Yacamán, J. Jesús Velázquez, Enrique Samaniego, Josefina Arellano, H.J. Ojeda-Galván. “Zinc oxide decorated Multiwalled Carbon Nanotubes: their bolometric properties”. Sometido a revisión en *J. Nanotechnology*.

Ojeda-Galvan H. J., Angel Rodríguez-Vazquez, Francisco Gonzalez-Contreras Alexander Cuadrado, Aida Hernandez, Hugo Navarro-Contreras, Samuel Kolosovas-Machuca, “Detection of histamine at low concentrations using SERS-active gold colloids”. En preparación para enviar al *J. Raman spectroscopy*.

Rubén Mendoza-Cruz, J. Velazquez-Salazar, Gregory Guisbiers, Ojeda-Galván H. J., Miguel Jose-Yacaman. “One pot synthesis of two dimensional self assembled gold copper nanoparticles”. En preparación para enviar a *J. NANO LETTERS*.

Francisco Javier Pérez-Vázquez\*, Juan Carlos Fernández-Macías, Kelvin Saldaña-Villanueva, Karen Beatriz Méndez-Rodríguez, J Jesús Velázquez-Salazar, Lourdes Bazan-Díaz, Ana Karen González-Palomo, Iván Nelinho Pérez-Maldonado, H. J. Ojeda-Galván, Miguel José Yacaman. “Dysregulated miR-155 and miR-146 expression in HaCaT cells exposed to silver nanoparticles coated with p-MBA”. En preparación para enviar a *J. NANORESEARCH*.

## **Estancias**

### **Internacionales**

“Microscopía electrónica de los NaTNT” 1-11 abril 2014, Universidad de Texas en San Antonio, USA.

“Nanotubos de titanatos sometidos a alta presión” 9-16 diciembre 2014, Universidad de Texas en San Antonio, USA.

“Nanopartículas de oro sometidas a alta presión” 10-17 octubre 2015, Universidad de Texas en San Antonio, USA.

“Caracterización de nanopartículas metálicas sometidas a alta presión” 1 septiembre 2016-31 enero 2017, Universidad de Texas en San Antonio, USA.

“NaTNT, KOHTNT, y CNT-NaTNT sometidos a alta presión caracterizados por Raman y XRD in situ” LNLS, Campinas, Brasil.

## **Congresos**

### **Nacionales**

1er. Congreso de Nanociencias y Energías Renovables 8 de mayo del 2014. SLP, México.

### **Internacionales**

XXIV International Materials Research Congress. Sociedad Mexicana de Materiales A.C. 2015 (Cancún, México).

College of Sciences Research Conferences held at the University of Texas of San Antonio. Octubre 2016 (San Antonio, USA).