

MORFOLOGÍAS AUTOENSAMBLADAS EN SECUENCIA JERÁRQUICA DE ÓXIDO DE CERIO, SINTETIZADAS POR EL MÉTODO HIDROTÉRMICO

Suarez Anzorena Rosario¹, Muñoz Fernando¹, Bonelli Pablo², Cukierman Ana Lea^{2,3}, Larrondo Susana^{2,4}

¹ DEINSO, UNIDEF, CONICET, MINDEF, J.B. de La Salle 4397, B1603ALO, Villa Martelli, Bs As, Argentina

² ITAPROQ-CONICET, UBA, Ciudad Universitaria, Bs As, Argentina

³ UBA, FFyB, Dpto. de Tecnología Farmacéutica, Junín 956, C1113AAD, Bs As, Argentina

⁴ 3iA, UNSAM, Campus Miguelete, 25 de Mayo y Francia, 1650, San Martín, Bs As, Argentina

fmunoz@citedef.gob.ar

Introducción

En los últimos tiempos, la síntesis hidrotérmica (HT) dejó de verse como un método por el cual se pueden obtener solamente cristales de gran tamaño, para en cambio encararse como una ruta sintética sumamente apta para obtener estructuras en la nanoescala, usando condiciones de temperatura y presión de reacción más suaves [1]. Una de las ramas así derivadas se centra en la obtención de morfologías controladas, mediante el agregado de agentes directores de estructura, tales como polímeros o surfactantes, que afectan el ritmo y grado de nucleación cristalina.

En el presente trabajo, se sintetizaron nanoestructuras de CeO₂ mediante el método de síntesis hidrotérmica, obteniendo morfologías esféricas altamente definidas y controladas, sin la necesidad del agregado de agentes directores de estructura de ningún tipo. Los resultados obtenidos mostraron la evidencia de una secuencia de autoensamblado del tipo barra-moño-esfera. Dicha secuencia es además jerárquica, ya que cada estadio encontrado es condición necesaria para que se produzca el paso siguiente.

Objetivos

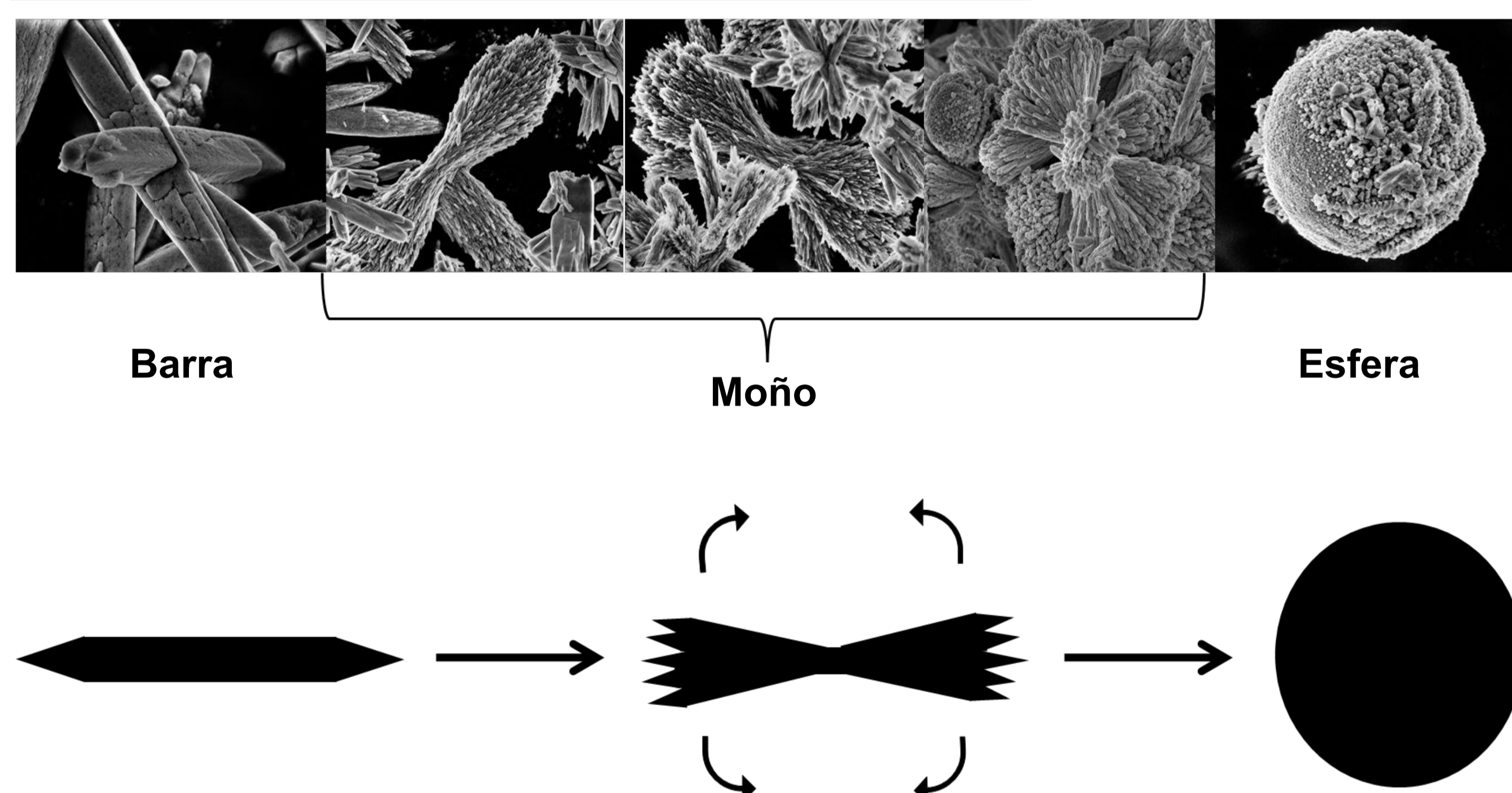
En este trabajo, se efectuaron diversas síntesis HT, usando en todos los casos solamente urea como agente precipitante, que al descomponerse eleva el pH de la solución, proveyendo un elevado número de centros de nucleación de manera homogénea y altamente distribuida dentro del medio de reacción, generando una precipitación altamente controlada. Además, los productos de descomposición de la urea no son solo fácilmente eliminables mediante pasos de lavado y/o tratamiento térmico, sino también que suponen efluentes totalmente inocuos desde el punto de vista del cuidado medioambiental.

Se estudió el impacto de las condiciones de síntesis sobre la secuencia de autoensamblado; y se ensayó el uso de Ce³⁺ o Ce⁴⁺ como precursores catiónicos, o aún mezclas de ambos cationes, en una serie de síntesis que resultó determinante para la obtención de la secuencia jerárquica completa.

El resultado de las síntesis fue caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para evaluar la morfología, difracción de rayos X (DRX) para estudios estructurales, y medidas de área específica.

Resultados

SEM – Secuencia de autoensamblado

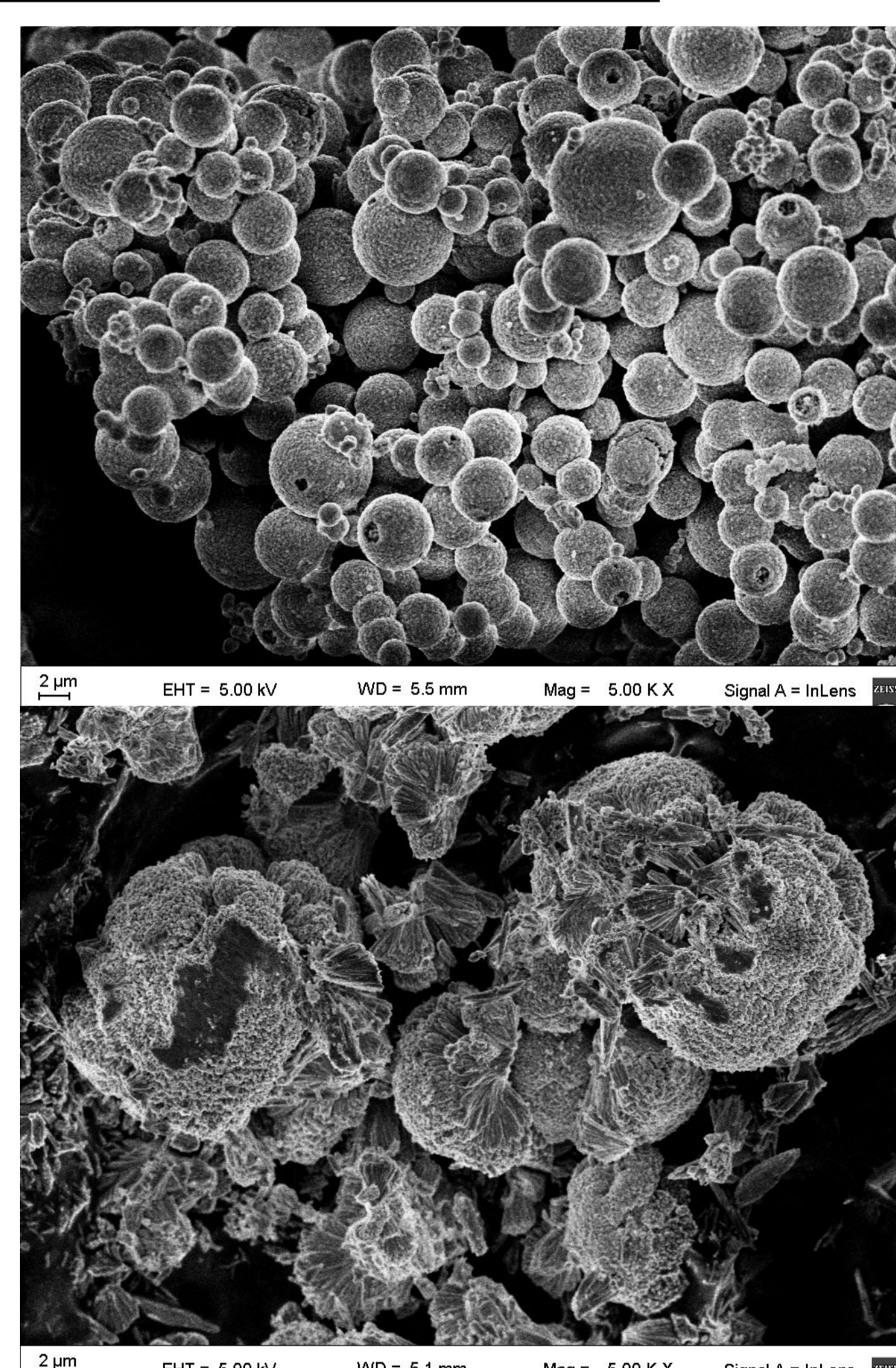


Como puede apreciarse en el diagrama, la secuencia de imágenes SEM muestra una concordancia casi perfecta con cada una de las diversas fases de la secuencia jerárquica de autoensamblado tipo barra-moño-esfera, mostrada esquemáticamente en la figura inferior.

Dicha secuencia alcanza su totalidad solamente con la utilización de Ce⁴⁺ como catión precursor, el uso de Ce³⁺ o de mezclas Ce³⁺/Ce⁴⁺ provee secuencias incompletas, que frenan en fases anteriores a esferas completas. En un hecho muy interesante, las mezclas que contienen mayor relación molar en Ce⁴⁺ rinden secuencias que quedan truncadas, pero que avanzan hasta un grado mayor de completitud.

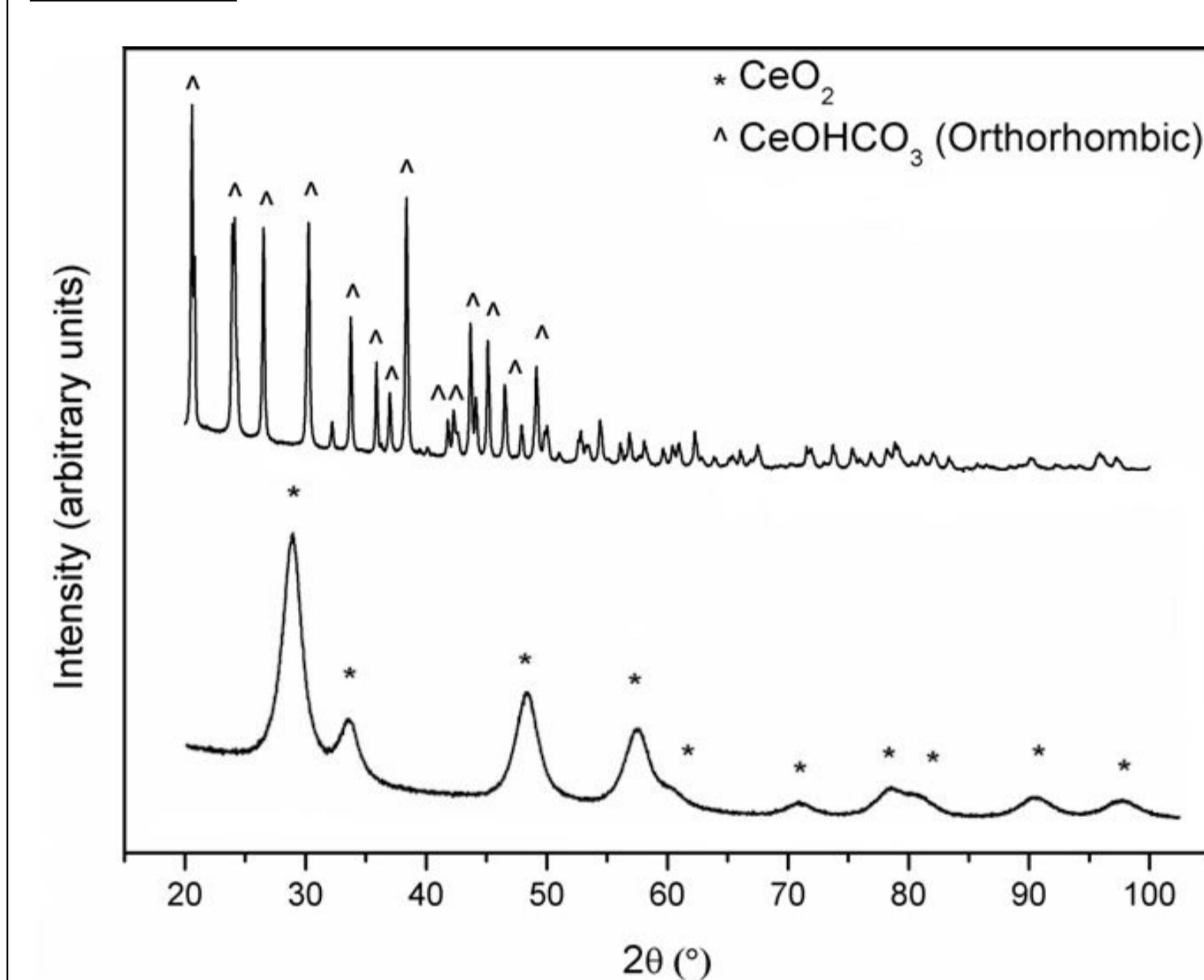
Adicionalmente, debe recalarse que si no se usa urea como agente precipitante, el control morfológico ejercido es totalmente nulo, por lo que se concluye que su presencia es tanto necesario como indispensable.

SEM - Morfología



La imagen superior muestra a las series completas usando Ce⁴⁺, proveyendo esferas casi perfectas. La inferior corresponde al uso de la relación Ce³⁺/Ce⁴⁺ 1 : 3, con una secuencia incompleta pero muy próxima a la totalidad, con los esferoides a punto de cerrarse en sí mismos.

DRX



El estudio estructural muestra que el uso de Ce⁴⁺, espectro inferior, proporciona un material verde estructuralmente similar al CeO₂ puro, hecho además confirmado por termogravimetría.

El espectro superior muestra al material verde obtenido mediante el uso de Ce³⁺, que provee un sólido precursor de CeOHCO₃, que requiere de un tratamiento térmico adicional para obtener el CeO₂ final; lo que pone de manifiesto un aspecto adicional de la influencia e importancia del uso del catión adecuado, para minimizar el número de pasos totales en el camino sintético.

Conclusiones

- En este trabajo, las nanoestructuras de CeO₂ obtenidas mediante síntesis hidrotérmica presentaron una morfología esférica perfectamente definida, derivada de una secuencia de ensamblado jerárquica que se manifiesta completa solamente cuando se utiliza Ce⁴⁺.
- Dicha secuencia se logró sin la adición de agentes directores de estructura.
- La secuencia de autoensamblado obtenida es altamente dependiente del estado de oxidación del catión cerio utilizado, ya que el uso de Ce⁴⁺ proveyó de esferas perfectamente definidas, con baja dispersión en tamaño; sin embargo, debe recalarse que el uso de Ce³⁺ o de mezclas de Ce³⁺/Ce⁴⁺ mostraron una secuencia de autoensamblado incompleta, pero evidente, con diferentes estadios de la secuencia mencionada.
- Los materiales obtenidos mostraron una alta área específica, dependiente a su vez del grado de concreción de la secuencia, con el valor más alto de 142 m².g⁻¹ correspondiente a las esferas completamente ensambladas, que a su vez poseen un tamaño de cristallita muy bajo, correspondiente a 6 nm.

Comparación de parámetros estructurales

Catión de partida	Área específica (m ² .g ⁻¹)	Tamaño de cristallita d (nm)
Ce ³⁺	89	15
Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺ (1 : 1)	86	10
Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺ (1 : 3)	105	8
Ce ⁴⁺	142	6

La comparación de los valores de área específica y tamaño de cristallita exhiben un aspecto complementario derivado del uso de Ce⁴⁺, ya que provee las áreas más altas y los tamaños más bajos. Como trabajo futuro se intentarán mejorar aún más estos valores, con vistas a la aplicación de estos materiales en electrocatálisis.

Referencias

- [1] Cöelfen, H., Antonietti, M., "Mesocrystals and Nonclassical Crystallization", J. Wiley and Sons, 2008, Cap 11.