

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO₂ IMPURIFICADAS CON IONES DE VANADIO

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THIN FILMS OF TiO₂ DOPED WITH IONS OF VANADIUM

Tucuch-Medina Y.¹, De la Cruz-De los Santos M.¹, Flores-Alejandro S.¹, García-López S.¹, González-Díaz A.¹, López-Guemez A.R.^{1*}, Hernández-Rivera M.A.¹, López-Rodríguez A.S.¹ y Sifuentes-Gallardo P.¹

¹Universidad Juárez Autónoma de Tabasco Avenida Universidad s/n Zona de la Cultura, Colonia Magisterial CP 86690 Villahermosa Centro Tabasco México
^{1*}arocio130682@yahoo.com

RESUMEN

En este trabajo se obtuvieron recubrimientos de TiO₂ impurificados con iones de vanadio. El proceso de síntesis, fue el de la hidrólisis de sol-gel a temperatura ambiente, utilizando una solución precursora de TiO₂ y metavanadato de amonio como fuente de los iones de vanadio. Se depositaron sobre sustratos de vidrio mediante la técnica de depositación de centrifugado (Spin Coating) con una velocidad controlada de 6000 rpm. Para obtener estos recubrimientos se depositaron 3 capas de solución precursora y se secaron a 80 °C durante un periodo de tiempo de 2 horas por cada capa, luego se sometieron a tratamientos térmicos correspondientes a 400, 500 y 600°C durante una hora. Los materiales sintetizados se caracterizaron empleando microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía UV-Vis. Posterior al análisis, los resultados obtenidos muestran la adherencia y uniformidad del recubrimiento sobre el sustrato, así como los valores de transmitancia superiores al 80% en el rango del visible.

Palabras clave: Caracterización óptica y morfológica; Películas delgadas de TiO₂; síntesis por solgel.

ABSTRACT

In this paper TiO₂ thin films doped vanadium ions were obtained. The synthesis process was the hydrolysis of the sol-gel at room temperature, using a TiO₂ precursor solution and ammonium metavanadate as a source of vanadium ions. This solution was deposited on glass substrates by spin deposition technique (spin coating) with a controlled speed of 6000 rpm. For these coatings three layers of precursor solution was deposited and dried at 80 °C for a period of time of 2 hours for each layer. Then they subjected to heat treatments corresponding to 400, 500 and 600 ° C for one hour. The synthesized materials were characterized using different techniques such as scanning electron microscopy (SEM) and UV-Vis spectroscopy. After the analysis, the results show good adhesion and uniformity of the coating on the substrate, also transmittance values higher than 80% by the visible range.

Keywords Optical and morphological characterization; solgel synthesis; TiO₂ thin films.

INTRODUCCIÓN

Los polvos de TiO_2 se han utilizado comúnmente como pigmentos blancos desde la antigüedad. Es barato, químicamente estable e inocuo, y no tiene absorción en la región del visible. Por lo tanto, tiene un color blanco y altamente estable. Sin embargo, la mayor estabilidad química del TiO_2 ocurre en condiciones de oscuridad y cuando es irradiado con luz ultravioleta (UV). Estudios científicos sobre fotoactividad del TiO_2 se han llevado a cabo desde la década de los años 20's del siglo pasado (Keidel, 1929). Entre lo que se puede mencionar la técnica de fotoblanqueo de colorantes por TiO_2 , en presencia de aire y oxígeno (O_2) ocurre debido a que la absorción de UV produce especies activas de oxígeno en la superficie de TiO_2 , las cuales intercambian electrones de los últimos estados de valencia generando el fotoblanqueo de colorantes. En investigaciones posteriores, se encontró que el TiO_2 no sufre transformaciones en su composición química, sino que una vez que cede a la estimulación electrónica por alguna fuente energética, el TiO_2 regresa a su estado basal. A partir de ahí se empezaron a utilizar los términos de fotocatalisis y foto reacción (Y. Fujishiro *et al*, 1998). Con este descubrimiento, se empezaron a analizar las propiedades fotoquímicas del TiO_2 para inducir reacciones químicas de autooxidación del TiO_2 como un fotocatalizador, iniciando los experimentos con la dispersión de polvos de TiO_2 en diversos disolventes orgánicos tales como alcoholes e hidrocarburos seguido de la irradiación UV con una lámpara de Hg. Encontrando la autooxidación de los disolventes y la formación simultánea de H_2O_2 en condiciones ambientales, además de comparar las actividades fotocatalíticas de diversos polvos de TiO_2 utilizando doce tipos de

anatasa comercial y tres tipos de rutilo. La conclusión obtenida fue la actividad de autooxidación del TiO_2 en estructura cristalina de anatasa es mucho mayor que la de rutilo (Czanderna *et al*, 1957). En los últimos años se ha prestado especial atención a las reacciones que tienen lugar sobre la superficie iluminada de óxidos metálicos semiconductores, uno de los cuales es el TiO_2 (Jenny Schneider *et al*, 2014). En algunas de las investigaciones mencionadas anteriormente el TiO_2 se ha utilizado como una fase sólida dispersa en el sistema (polvo) (Shipra Mital Gupta *et al*, 2011), por otra parte para otros usos se ha visto la ventaja de usarlo en forma de película delgada sobre un soporte para su mejor manipulación del sistema (Veronica Diesen *et al*, 2014). Para lograr esto, se han utilizado diferentes métodos tanto físicos como químicos, entre los que se encuentran la fotodepositación (N. Riaz *et al*, 2014), la depositación química de vapor (Wenjiao B. Wang *et al*, 2014), el bombardeo a bajas presiones (R. Adzhri *et al* 2015), el uso de aerosoles (Wafa Naffouti *et al*, 2014), o métodos en los que se utiliza una sustancia ligante como en el método sol-gel (Marina Teixeira Laranjo *et al*, 2014).

El óxido de titanio (TiO_2) es uno de los semiconductores más investigados dentro de los procesos de oxidación avanzada, debido a que este posee propiedades fotoconductoras y fotocatalíticas que lo presentan como uno de los óxidos de mayor impacto en la degradación de azo-colorantes, oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV's) y degradación de compuestos orgánicos clorados, entre otras (Martin Relia, *et al* 2015). Durante la última década, las películas de TiO_2 dopadas con los iones de metales de transición se han sugerido como materiales electrocrómicos para

dispositivos de visualización (Guofa Cai *et al*, 2013). Las películas delgadas han recibido mucha atención en los últimos años debido a sus excelentes propiedades ópticas (Xiaodong Wang *et al*, 2013) y electrónicas (S. G. Pawar *et al*, 2012). En el caso del TiO₂, estos sistemas están siendo preparados en la forma de películas delgadas debido a la ventaja de su uso como electrodos, recubrimientos transparentes etc.

Para obtener las películas de TiO₂ impurificadas con iones de vanadio por la técnica del centrifugado se utiliza el equipo de Spin Coating el cual recubre por centrifugado a velocidad constante en rpm, hasta 0.3 ml de solución sobre un sustrato con área de 14 cm², formando una película de apenas 0.3 μm. Este espesor de la película final y otras propiedades depende de la naturaleza de la solución, por lo que la viscosidad de la solución se mantuvo por debajo de los 10 cP, la velocidad de centrifugado de depositación fue de 6000 rpm. De esta forma, se obtuvieron recubrimientos delgados y transparentes sobre sustratos de vidrio Corning y se determinó la composición de las mismas por caracterización superficial, mediante el microscopio electrónico de barrido. De ahí que estas películas según el análisis porcentual de EDS por Rayos X, se demuestra que contienen TiO₂, así como iones de vanadio incrustados en el recubrimiento.

METODOLOGÍA

Síntesis de TiO₂ por el método sol-gel

Para llevar a cabo la hidrólisis del precursor TiO₂, en un matraz de bola se mezclaron en proporción molar alcohol isopropílico y agua destilada, a continuación para evitar la

formación de grumos o aglomeraciones, se adicionó gota a gota el tetra-isopropóxido de titanio hasta obtener una mezcla homogénea.

En el proceso de sol-gel es importante mantener el rango de pH de trabajo entre 3 y 5, (pH < 3 provoca entrecruzamiento de cadenas y pH > 5 genera aglomerados de partículas). Por esta razón, se controla el proceso con un catalizador de constante de disociación media como es el caso del HNO₃ (pH=4). Por último se mantuvo la solución en agitación constante durante un periodo de tiempo de 20 minutos, para ello se utilizaron las concentraciones molares presentadas en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Composición de la solución precursora de TiO₂.

Composición de la solución	Concentración molar
Ti(O-C ₃ H ₇) ₄ /i-C ₃ H ₇ OH	55
Ti(O-C ₃ H ₇) ₄ /H ₂ O	1.5
Ti(O-C ₃ H ₇) ₄ /HNO ₃	0.912(pH=4)

Solución precursora de iones Vanadio a partir del NH₄VO₃

Para la reducción del NH₄VO₃ como precursor de los iones de vanadio, en una cápsula de porcelana se colocaron 0.20 gramos de NH₄VO₃ y se le adicionó gota a gota HCl concentrado hasta que se disolvió completamente. A continuación se midieron 10 mL de etanol para diluir esta solución y finalmente se mantuvo dicha solución en agitación constante durante un periodo de tiempo de 20 minutos.

Obtención de la solución precursora de TiO₂

Para la solución precursora de TiO₂, en un vaso de precipitado de 250 mL se colocaron 15 mL de cada una de las soluciones precursoras y se agitó para obtener una mezcla homogénea. Por último se le colocó parafilm al vaso de precipitado para evitar que se contaminara y se dejó reposar por un periodo de 8 días.

Procedimiento de impregnación por el método de centrifugado (Spin Coating)

Para obtener los recubrimientos se utilizaron sustratos de vidrio Corning con dimensiones de 7 cm X 2.5 cm los cuales fueron impregnados con la solución precursora. Para lograr esto se utilizó el equipo Spin Coating modelo WS-400B2-6NPP/LITE, marca LAUREL bajo las condiciones siguientes de operación: 70 PSI de N₂, operando con vacío a una velocidad de 6000 rpm en un lapso de tiempo de 1 min. A cada muestra por separado se le depositaron 0.4 mL de solución precursora. Este procedimiento se repitió de 1 a 3 veces según el número de capas deseadas, por último las muestras obtenidas fueron secadas a una temperatura de 80 °C durante un periodo de tiempo de 2 horas. Una vez transcurrido este tiempo se sometieron a tratamientos térmicos correspondientes a 400,500 y 600 °C por capa, durante 1 hora, para favorecer el acabado de la película. En las Figuras 2.1 y 2.1 se presenta el tiempo de secado y el tiempo de tratamientos térmicos a la que fueron sometidos cada uno de los recubrimientos.

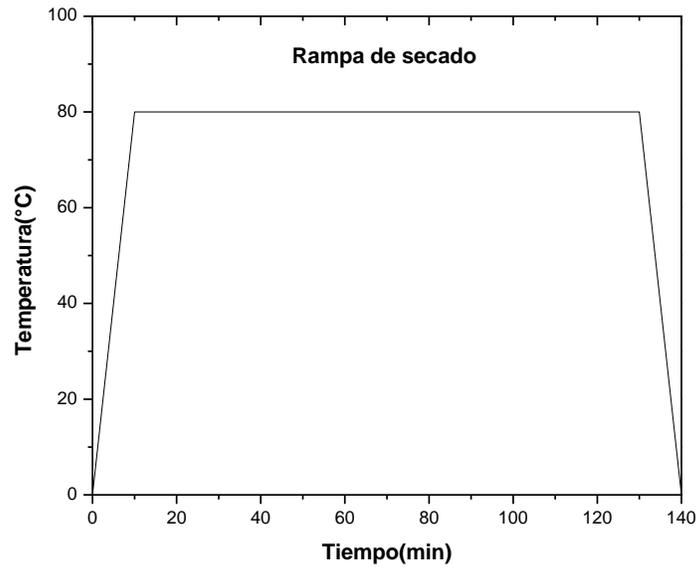


Figura 2.1 Rampa de secado para evaporación de solventes

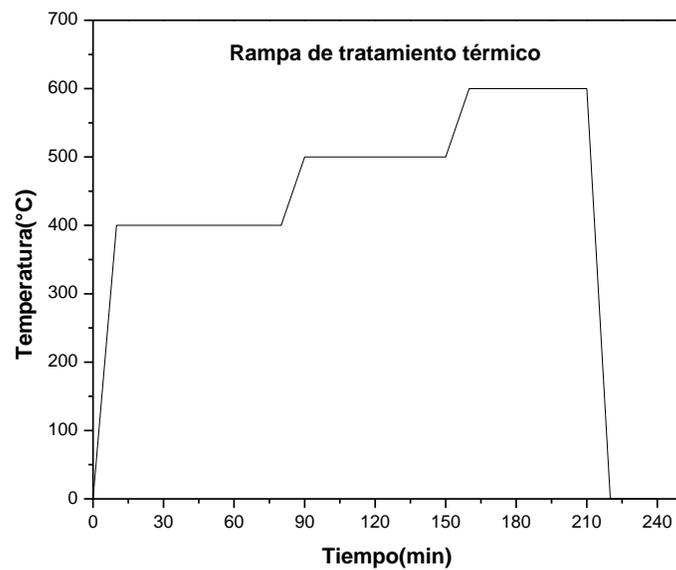


Figura 2.2 Tratamiento térmico a las películas

Condiciones de análisis para las técnicas de caracterización

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización superficial se realizó en el microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM -6010 con el software In Touch Scope versión 1.03A, con un potencial de voltaje de 200 KV.

Análisis de espectroscopía UV-Vis

Las mediciones de espectroscopía se llevaron a cabo en el espectrofotómetro UV-Vis marca CARY 300 serie UV0G04MO25 con esfera de integración para sólidos. Una vez ajustados los parámetros, se calibró el equipo con un vidrio corning sin recubrimiento con la finalidad de obtener una línea base y de esta manera se midieron las muestras tratadas a diferentes temperaturas (400,500 y 600°C) para medir la absorbancia de cada recubrimiento.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización morfológica de los recubrimientos obtenidos

Por medio de la microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron las micrográficas de las películas de TiO₂. La imagen que se observa en la Figura 3.1 corresponde a una muestra tratada a 400°C a 4,300X y se aprecia una morfología y textura superficial de la película uniforme. El recubrimiento está uniformemente distribuido por toda la película y libre de fracturas. En el análisis elemental se encontró 15.4825% de Ti y 13.9625% de V así como de otros elementos como es el caso del

carbono con 20.0725% y del oxígeno con 50.4825%. Para la imagen que se observa en la Figura 3.2 correspondiente a una muestra tratada a 500°C tiene uniformidad en algunas partes de la película, con presencia de Ti con 13.9975% y V con 11.9375% se puede apreciar la formación de algunos poros irregulares. En cambio la muestra con tratamiento térmico a temperatura de 600°C que se muestra en la Figura 3.3 se observan poros irregulares en mayor cantidad, los cuales son visibles en parte de la superficie de la muestra.

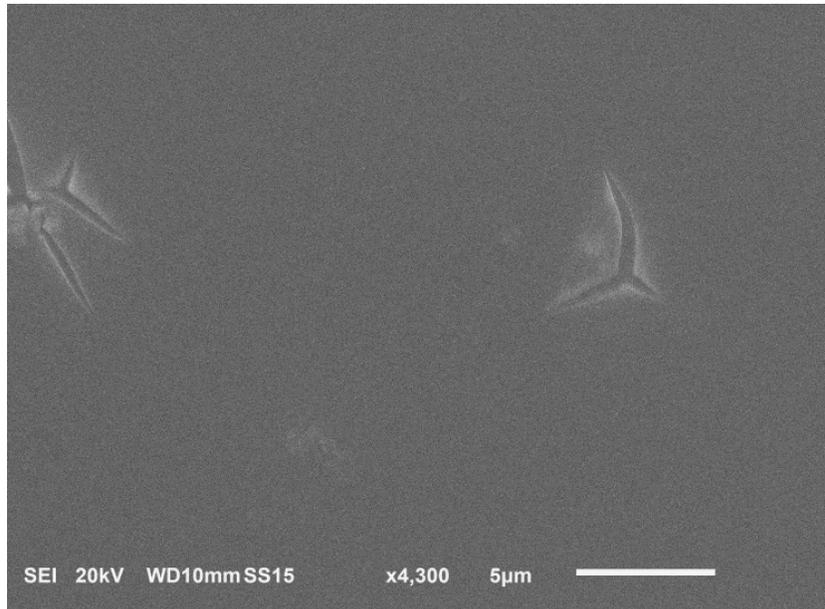


Figura 3.1 Micrografías del SEM de películas tratadas a 400°C.

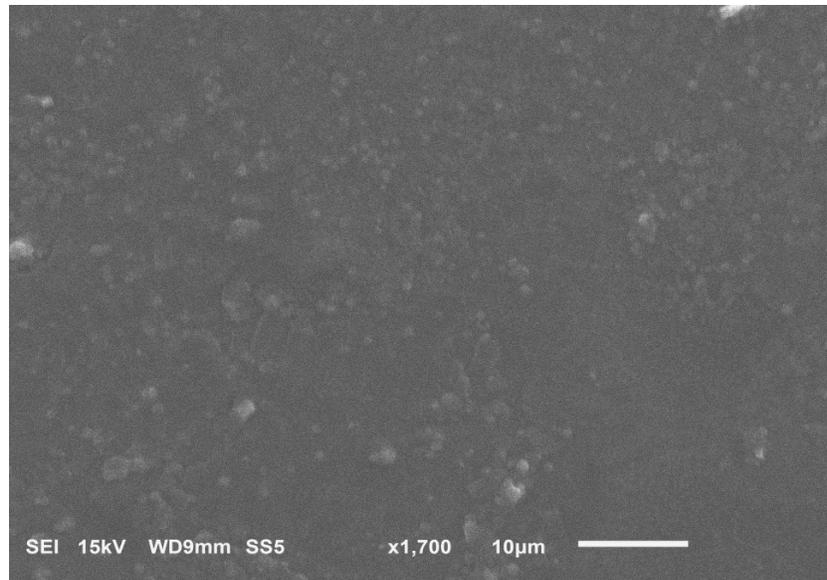


Figura 3.2 Micrografías del SEM de películas tratadas a 500°C.

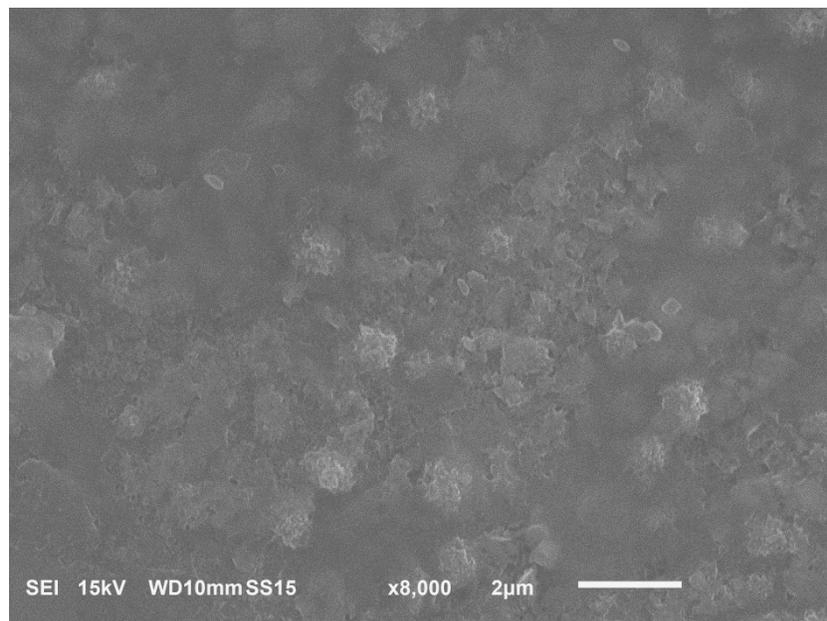


Figura 3.3 Micrografías de SEM de películas tratadas a 600 °C.

Caracterización óptica de las películas de TiO₂ impurificada con iones de vanadio

Tomando en cuenta la morfología en el análisis de microscopía el cual demostró que el mejor recubrimiento fue la muestra tratada a 400°C, por este motivo se llevó a cabo el análisis UV-Vis para observar su comportamiento al aumentar el número de capas. En la Figura 3.4, se presentan los espectros UV-Vis de recubrimientos de TiO₂ impurificados con iones de vanadio. Se grafica el rango de 300 a 800 nm de cuatro recubrimientos correspondientes a una muestra sin tratamiento térmico, y 3 muestras tratadas a 400°C de una, dos y tres capas respectivamente. Una vez que se hizo el análisis se encuentra que la película sin tratamiento presenta una banda de absorción con el pico máximo de intensidad de 0.78 en absorbancia ubicado en 350 nm. Este mismo comportamiento, pero con menor intensidad se presenta para la de dos y tres capas tratadas a 400°C. Sin embargo, la película de una capa presenta un corrimiento en la banda de absorción a longitudes menores a 330 nm con disminución en el ancho de banda. Esta disminución del ancho de banda, se debe a la presencia de fotones con mayor ordenamiento energético a mayores energías e incluso la película de una capa a 400°C es más estable ópticamente. Ya que su ventana de transmisión a la radiación visible es la de mayor porcentaje y con un rango más amplio desde los 370 nm, contrario a la de dos capas, donde su ventana de absorción empieza alrededor de los 472 nm. Mediante este análisis, se puede concluir que las películas de TiO₂ impurificadas con iones V son más eficientes en sus procesos ópticos con recubrimientos de una sola capa. Ya que a mayor número de capas aumenta la concentración de portadores que absorben la radiación visible y disminuyen las propiedades de transmisión óptica.

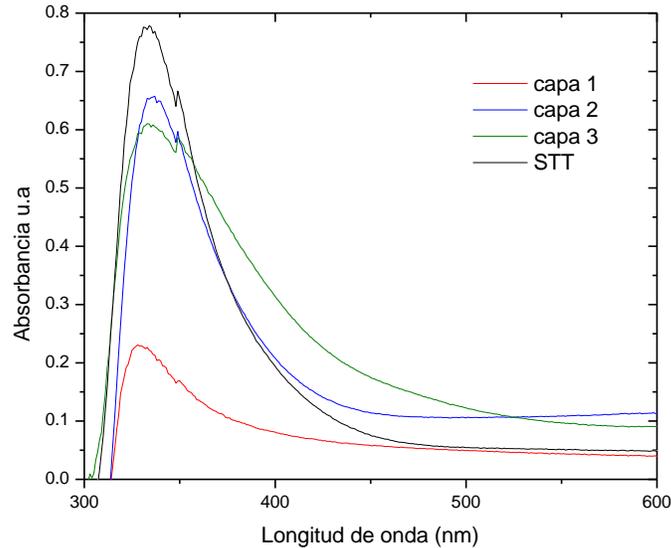


Figura 3.4. Espectros obtenidos de los recubrimientos de tres capas de solución precursora y tratamiento térmico de 400°C.

En la Figura 3.5 se analizan los recubrimientos de solución precursora de tres capas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, tomando como referencia para todos los análisis la transparencia del vidrio sin recubrir para obtener una línea base. En esta Figura, se observa como por efecto del tratamiento térmico la banda de absorción con un pico máximo de intensidad de 0.78 en absorbancia a 350 nm, disminuye en casi el doble en la de 500°C. La película de 600°C presenta un corrimiento de apenas 25 nm con una disminución del ancho de banda, es más estable ópticamente y tiene un alto porcentaje de transmisión a la radiación visible desde los 380 nm. Mientras que la correspondiente a 500°C tiene una ventana de transmisión que inicia desde los 430 nm y para la de 400°C inicia desde los 450 nm.

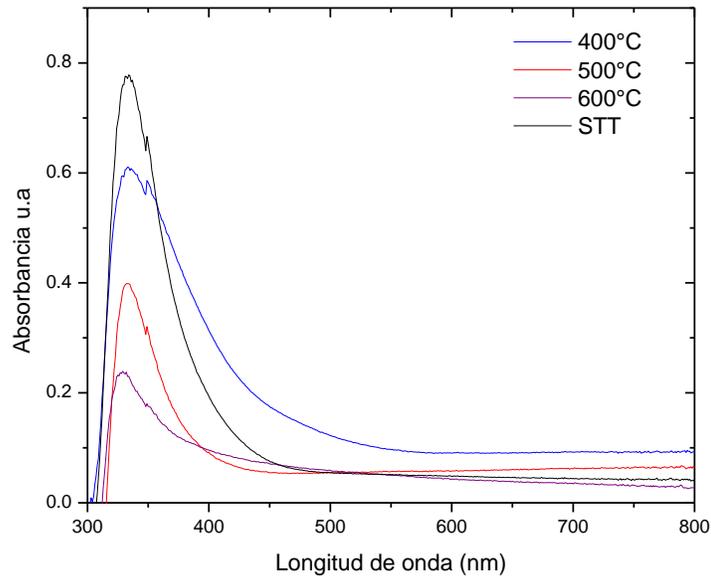


Figura 3.5. Espectros obtenidos de los recubrimientos con tres capas de solución precursora y diferente tratamiento térmico.

CONCLUSIONES

En base a los resultados se concluye que el método de de deposición utilizado de Spin Coating con sus respectivas condiciones de operación fue óptimo para la deposición de recubrimientos uniformes de la solución precursora de $\text{TiO}_2\text{-V}$ sobre los sustratos de vidrio mediante la técnica de sol-gel. Controlando la apariencia, uniformidad y adherencia al sustrato mediante tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. La morfología superficial es uniforme y la composición porcentual presente de iones de Ti, V, y O en la superficie del recubrimiento, permite concluir que si se sintetizó un material compuesto de $\text{TiO}_2\text{:V}$.

Entre más alta es la temperatura de tratamiento térmico a los que se someten las películas, ocurre un incremento de la porosidad y son visibles en gran parte de la superficie de la película. Estos poros son factibles para tratamientos posteriores de fotocatalisis, al contar con mayor área superficial de sitios activos de TiO₂. El análisis de espectroscopía UV-Vis permitió encontrar que entre más aumenta el número de capas de la película, se incrementa la concentración de portadores que absorben la radiación visible y disminuyen las propiedades de transmisión óptica.

REFERENCIAS

- A. W. Czanderna, A. F. Clifford, J. M. Honig . (1957). Preparation of Highly Purified TiO₂ (Anatase). *Journal of American Chemical Society*, 79(20), 5407–5409 .
- Guofa Cai, Jiangping Tu, Ding Zhou, Jiaheng Zhang, Qinqin Xiong, Xuyang Zhao, Xiuli Wangand Changdong Gu. (2013). Multicolor Electrochromic Film Based on TiO₂@Polyaniline Core/Shell Nanorod Array. *Journal of Physycal Chemical C*, 117(31), 15967–15975.
- Jenny Schneider, Masaya Matsuoka, Masato Takeuchi, Jinlong Zhang, Yu Horiuchi, Masakazu Anpo, and Detlef W. Bahnemann. (2014). Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*, 114(19), 9919–9986.
- Keidel, E. (1929). Die Beeinflussung der Lichtehtheit von Teerfarblacken durch Titanweiss. *Farben-Zeitiung*, 34, 1242.
- Marina Teixeira LaranjoNatalia Carminati RicardiLeliz Ticona ArenasEdilson Valmir BenvenuttiMatheus Costa de OliveiraMarcos José Leite SantosTania Maria Haas Costa. (2014). TiO₂ and TiO₂/SiO₂ nanoparticles obtained by sol–gel method and applied on dye sensitized solar cells. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 72(2), 273-281.
- Martin Relia, Nela Ambrožová, Marcel Šihora, Lenka Matějová, Libor Čapek, Lucie Obalová, b, Zdeněk Matěje, Andrzej Kotarba, Kamila Kočí, g. (2015). Novel cerium doped titania catalysts for photocatalytic decomposition of ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, 178, 108-115.

- N. Riaz, C. F. Kait, Z. Man, B. K. Dutta, R. M. Ramli, M. S. Khan, (2014). Visible Light Photodegradation of Azo Dye by Cu/TiO₂. *Advanced Materials Research*, 917, 151-159.
- R. Adzhri ; M. K. Md Arshad ; M. F. M. Fathil ; U. Hashim ; A. R Ruslinda ; R. M. Ayub ; Subash C. B. Gopinath ; C. H. Voon ; K. L Foo ; M. N. M. Nuzaihan ; A. H. Azman ; M. Zaki. (2015). Reactive Ion etching of TiO₂ thin film: The impact of different gaseous. *Micro and Nanoelectronics (RSM)IEEE* , 1-4.
- S. G. Pawar, S. L. Patil, M. A. Chougule, B. T. Raut, S. A. Pawar, R. N. Mulik, V. B. Patil . (2012). Nanocrystalline TiO₂ thin films for NH₃ monitoring: microstructural and physical characterization. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23(1), 273-279.
- Shipra Mital Gupta , Manoj Tripathi. (2011). A review of TiO₂ nanoparticles. *Review Physical Chemistry*, 56(16), 1639.
- Veronica Diesen, Charles W. Dunnill, Joseph C. Bear, Steve Firth, Mats Jonsson and Ivan P. Parkin. (2014). Visible Light Photocatalytic Activity in AACVD-Prepared N-modified TiO₂ Thin Films. *Chemical Vapor Deposition*, 20(1-3), 91-97.
- Wafa Naffouti , Tarek Ben Nasr, Ahmed Mehdi, Najoua Kamoun-Turki. (2014). Effect of Sprayed Solution Flow Rate on the Physical Properties of Anatase TiO₂ Thin Films. *Journal of Electronic Materials*, 43(11), 4033-4040.
- Wenjiao B. Wang, Angel Yanguas-Gil, Yu Yang, Do-Young Kim, Gregory S. Girolami and John R. Abelson. (2014). Chemical vapor deposition of TiO₂ thin films from a new halogen-free precursor. *Journal of Vacuum Science and Technology A* 32, 061502 , 32.
- Xiaodong Wang , Guangming Wu, Bin Zhou and Jun Shen. (2013). Optical Constants of Crystallized TiO₂ Coatings Prepared by Sol-Gel Process. *Materials* 2013, 6(7), 2819-2830.
- Y. Fujishiro, N. Sato, S. Uchida, T. Sato. (1998). Coating of CaTiO₃ on titanium substrates by hydrothermal reactions using calcium-ethylene diamine tetra acetic acid chelate . *Materials in Medicine* , 9, 363-368.