

Obtención y caracterización de recubrimientos de TiO₂ por el método de complejo polimerizable (PECHINI)

Yeimi M. Franco¹ | Cesar Ortiz² | Jorge E. Rodríguez-Paéz¹ | Jorge H. Bautista-Ruiz³

Resumen

Películas de titanía, sobre sustratos de vidrio, fueron preparadas por el método de complejo polimerizable "Pechini" en medio ácido, pH=3. El método llevó a preparar una resina polimérica como producto de la reacción del ácido cítrico y el etilenglicol inicialmente, y posteriormente con el tetrabutoxido de Titanio (TBT); el calentamiento de ésta mezcla favoreció reacciones de poliesterificación que llevaron a la conformación de una resina. La evolución del sistema se analizó utilizando técnicas espectroscópicas: infrarroja (FTIR) y resonancia magnética nuclear (RMN), protónico y de carbono 13. Con esta resina se conformaron películas por el método de inmersión "dip-coating", las cuales se caracterizaron utilizando difracción de rayos X (DRX), en modo de haz rasante, encontrándose como principal fase cristalina el TiO₂ en forma de anatasa en películas tratadas a 500°C. Se muestran también los resultados obtenidos al observar las películas conformadas utilizando para ello microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB); se utilizó la microsonda de energy-dispersive spectrometers, EDS para determinar la composición del recubrimiento

Palabras Clave: TiO₂; recubrimientos; Pechini; conformado; caracterización.

Abstract

In this work, titanium oxide films were obtained onto glass substrate utilizing the Pechini Method at pH 3. The method led to prepare a polymeric resin as a product of the reaction between citric acid and ethylene glycol initially, and later with Titanium tetrabutoxide (TBT); the heating of this mixture favored polyester reactions that formed a resin. The evolution of the system was followed using spectroscopic techniques: infrared (FTIR) and proton and carbon 13 nuclear magnetic resonance (NMR). A resin was prepared with the film by the dip-coating immersion method, whose X-ray diffractogram (DRX) revealed TiO₂ as the main phase crystalline with anatase structure in films treated at 500°C. The shape of the films was observed by optical microscopy (MO) and scanning electron microscopy (SEM). Energy-dispersive spectroscopy, (EDS) was used the microprobe to determine the composition of the coating.

Key Words: TiO₂; coatings; Pechini; shaped; characterization.

Recibido:

Noviembre 9 de 2009

Aceptado:

Abril 23 de 2010

¹ Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos-CYTEMAC. Universidad del Cauca (Colombia).

² Grupo de superficies, electroquímica y corrosión-GSEC. UPTC / Tunja – Boyacá.

³ Grupo de Investigación en Tecnología Cerámica-GITEC. Universidad Francisco de Paula Santander San José de Cúcuta. Colombia

Introducción

El dióxido de titanio es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. Es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido hidrofúrico.

Por otro lado, el estudio de las diferentes propiedades físicas de las películas delgadas es importante debido a las características eléctricas, magnéticas, ópticas y mecánicas que ellas presentan, tan especiales que las convierten de interés industrial y científico con posibilidades de múltiples aplicaciones tecnológicas [1].

Muchas de estas aplicaciones requieren de las propiedades que presentan los materiales inorgánicos no metálicos, específicamente los cerámicos. Las propiedades especiales que presentan los cerámicos hacen que estos se puedan utilizar como aisladores eléctricos y transparentes; incorporándole aditivos, sus propiedades se pueden modificar haciéndolos aptos como guías de ondas, moduladores y detectores [2].

Entre los métodos de obtención de películas se tienen los químicos y físicos, siendo el más empleado el denominado sputtering. Una técnica que compite con los métodos de deposición de películas en vacío, es el método de inmersión de un sustrato en una suspensión coloidal ("dip coating") [3], suspensión que se conforma normalmente utilizando el método sol-gel [3]. Una ventaja del método de inmersión es que diferentes capas de óxidos se pueden colocar una sobre otra permitiendo obtener materiales con una amplia variedad de propiedades ópticas, entre ellas de transmisión y reflexión. Otras ventajas del método de inmersión son: alta homogeneidad de los recubrimientos, elevada estabilidad química y mecánica de los mismos, posibilidad de recubrir sustratos de grandes dimensiones a un relativo bajo costo. Otro aspecto a destacar es que se

requieren tratamientos térmicos entre 300 °C y 500 °C para obtener películas duras, con estabilidad térmica, mecánica y física, desde el punto de la fase cristalina. [4], dependiendo de la composición de la suspensión coloidal.

Entre los métodos químicos más utilizados, para conformar películas, están el proceso sol-gel y método de complejo polimerizable (Pechini). El método sol-gel consiste, básicamente, en la formación de un gel a partir de la hidrólisis y policondensación de un compuesto metal-orgánico. En este trabajo se utilizó el denominado método Pechini para la obtención del óxido de titanio. El proceso Pechini [5] también denominado mezcla de líquidos [6] resina intermedia [7] o complejo polimerizable es un método que permite, de manera general, obtener un polímero homogéneo órgano-metálico en el cual, el metal se ubica en la cadena principal de polímero. El proceso utiliza la capacidad de ciertos ácidos débiles (ácido piroxicarboxílico α) de formar quelatos ácidos polibásicos con cationes de los elementos Ti, Zr, Cr, Mn, Ba, La, Sn, etc. [8]

Procedimiento experimental

Conformación de la resina.

Los recubrimientos cerámicos logrados en este trabajo se conformaron utilizando la resina que se obtiene durante el proceso denominado complejo polimerizable o Pechini. Para conformar esta resina se realizó el siguiente procedimiento. Se pesaron 42 g de etilenglicol (Mallinckrodt), el cual se llevó a 60°C, temperatura a la cual se adicionó el ácido cítrico (Merck), 35g, cantidad que permitió una relación molar 4:1 entre estos dos compuestos en la mezcla; a los 60°C se garantiza la disolución completa del ácido cítrico. Posteriormente, la mezcla totalmente homogénea se llevó a temperatura ambiente y cuando esta se encontró en esta condición se adicionó el Tetra-butóxido de Titanio (TBT

Obtención y caracterización de recubrimientos de TiO₂ por el método de complejo polimerizable (PECHINI)

Merck), 43 g. Luego se procedió a medir el valor de pH del sistema, el cual fue muy ácido pH=0.65. Para aumentar el pH de la solución, se adicionó hidróxido de amonio (NH₄OH Mallinckrodt) hasta llevar el sistema a pH 3.0, valor más adecuado para conformar los recubrimientos según estudios previos [9]. A continuación se procedió a calentar el sistema, a una temperatura constante de 80°C, manteniendo la mezcla en agitación mecánica constante, favoreciendo la conformación de una resina cuya viscosidad varió durante el tiempo de calentamiento. En cuanto al valor de viscosidad requerido para conformar las películas, esta debe estar entre 250-530 cP [9]. Con la resina ya conformada se obtuvieron las películas.

Obtención de los recubrimientos

Estos se conformaron usando como sustratos, vidrio sódico cálcico (portaobjetos) los cuales se sometieron previamente a una limpieza utilizando un ataque químico con ácido (agua regia), por 24 horas y posteriormente un ataque básico con hidróxido de sodio por igual periodo de tiempo. Por último se realizó un lavado con agua desionizada en ultrasonido por un espacio de 2 horas.

Obtenida la resina, se procedió a conformar los recubrimientos utilizando el método de inmersión-extracción, denominado "dip-coating". Para ello se consideró una variable adicional que fue la velocidad de inmersión-extracción del sustrato en la resina, se definió el valor adecuado de velocidad como 0.699 cm/s [9]. Adicionalmente se emplearon dos condiciones de temperatura de calentamiento de la resina 80°C y 120°C.

En las cuales las mejores condiciones empleadas para la obtención de los recubrimientos fueron: entre 60 minutos y 120 minutos, para la resina que se mantuvo a 80°C y de 15 minutos a 30 minutos para la resina que se mantuvo a 120°C. Tiempos que tienen correspondencia directa con el rango de viscosidad, antes mencionado.

Los recubrimientos en "verde" se sometieron a secado en una estufa a 80°C, durante 24 horas, eliminando del sistema la mayor cantidad de solvente. Posteriormente, se determinó la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico.

Para estudiar la evolución de la resina conformada se utilizaron las espectroscopías infrarroja (FTIR) y de resonancia magnética nuclear (RMN). La espectroscopía IR permitió determinar los grupos funcionales presentes en el sistema y como evolucionaban con el tiempo, durante el avance de las reacciones de poliesterificación. Para realizar el seguimiento de la conformación de la resina, se tomaron muestras a diferentes tiempos, determinados previamente, para adquirir los espectros infrarrojos de las mismas. Inicialmente, se tomaron los espectros de los reactivos de partida: etilenglicol, ácido cítrico y TBT, para contar con patrones de comparación. Para este estudio se empleó un espectrómetro Thermo Electrón Corporation- IR 200. La muestra de resina se mezcló con KBr, Fisher Scientifics grado espectroscópico, para conformar la pastilla que se ubicó en el equipo. De forma similar se procedió con cada una de las muestras.

Para el estudio por RMN se empleó un espectrómetro Bruker Analytik GmbH -400, como solvente, para todas las muestras, se utilizó agua deuterada y como señal patrón la del tetrametilsilano TMS. Las muestras analizadas correspondieron a diferentes tiempos de tratamiento y a las fases sólida y líquida que se tenía en el sistema al inicio de la poliesterificación.

Para la caracterización de los recubrimientos sinterizados obtenidos, se realizó la determinación de la fase cristalina presente mediante estudios de difracción de rayos X (DRX) en el modo de ángulo rasante. Para este análisis se obtuvo inicialmente el difractograma del sustrato (*portaobjetos*) para compararlo con los difractogramas obtenidos de las películas y reducir, de esta manera, el efecto del sustrato sobre el resultado. El

equipo utilizado para esta medición fue un XPERT-PRO, con un barrido en ángulo entre (10 y 90) ° y utilizando la radiación K α del Cu ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

Las películas sinterizadas también se caracterizaron utilizando microscopía óptica para determinar la presencia de fisuras y grandes defectos en ellas. Para ello se empleó un microscopio de alta resolución Marca Nikon microphoto, con el sistema de análisis de imágenes Leyca-Qwin. Adicionalmente, se realizó una caracterización con microscopía electrónica de barrido (MEB) y microsonda EDS utilizando para ello un equipo JEOL JSM-5910 LV Scannig Electron Microscope.

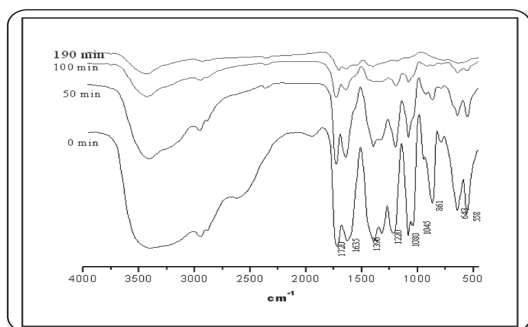
Resultados y discusión

Estudio de la evolución de la resina.

En la figura 1 se muestran los espectros IR correspondientes a muestras obtenidas a diferentes tiempos de calentamiento al que fue sometida la resina, a una temperatura de 80 °C.

En la figura 1 se presentan bandas provenientes de los reactivos de partida como son: $\sim 1040\text{-}1090 \text{ cm}^{-1}$ del etilenglicol, las cuales corresponden al (O-H) de un alcohol secundario en modo de torsión. Se presentan bandas que indican el avance de las reacciones de poliesterificación tal como la ubicada a $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde al modo de tensión del grupo ester [10].

Figura 1. Espectros IR correspondientes a muestras obtenidas a diferentes tiempos de calentamiento a 80°C.

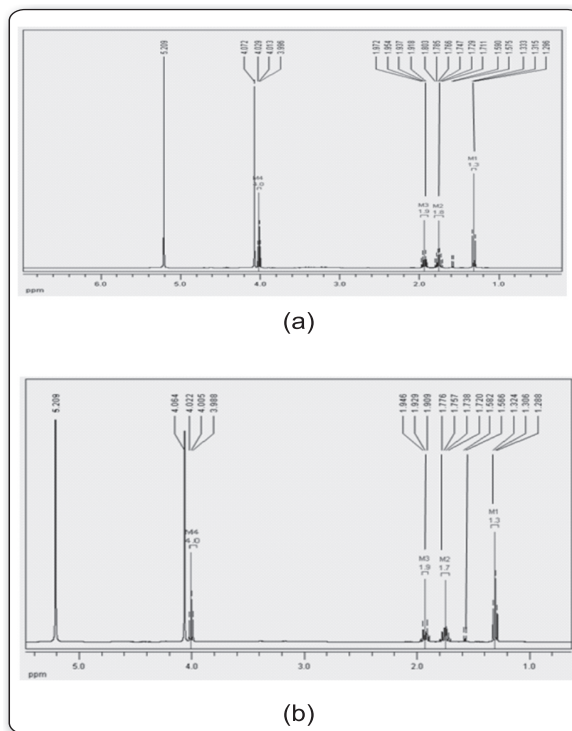


Otras bandas de interés son las que se asocian al enlace (C-O) en modo de tensión que ubicadas a 855 y 861 cm^{-1} . Las bandas a 1220 cm^{-1} y $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ corresponden al (O-H) de un alcohol, modo de torsión, y al (CH₃-C) para un metilo en modo de torsión, respectivamente. Las bandas a 558 cm^{-1} y 643 cm^{-1} corresponden a los enlaces, (O-Ti-O).

Se realizaron medidas de espectroscopia de RMN, protónica y de carbono 13, para complementar el estudio y para determinar si la relación molar utilizada de ácido cítrico y etilenglicol es la adecuada.

Se analizaron con RMN muestras a iguales tiempos, y viscosidades, que las utilizadas para obtener los espectros IR figura 1. La figura 2(a) muestra los espectros de la mezcla inicial que presentó separación de fases: una líquida incolora y un precipitado sólido blanco. El espectro presenta triplete a 1.3 ppm que corresponde a un (CH₂); el ligero desplazamiento a campo bajo se explica por la presencia del titanio.

Figura 2. Espectros de RMN H1 para la solución inicial sin calentamiento: (a) parte sólida y (b) parte líquida.



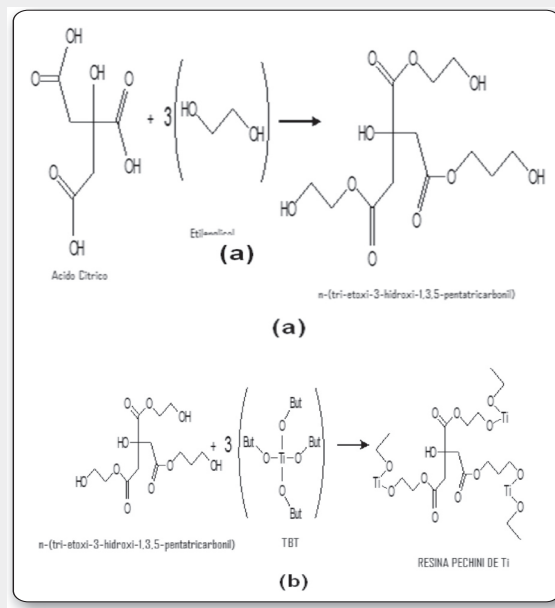
Obtención y caracterización de recubrimientos de TiO₂ por el método de complejo polimerizable (PECHINI)

A continuación, el espectro de la figura 2(a), presenta un multiplete para un (O-H) que se encuentra a 1.9 ppm, que proviene originalmente del ácido cítrico, y otro multiplete a 1.7 ppm que corresponde a un (CH₂). Como el butóxido se hidrolizó, formándose el precipitado, un (CH₃) terminal en la estructura se convirtió en una especie (CH₂-OH) por las reacciones que ocurrieron en el sistema; este (CH₂) presentó como señal un multiplete a 4.0 ppm [11].

La figura 2(b) presenta el espectro de RMN correspondiente a la fase líquida e incolora de la resina, sin calentamiento. Al analizar el espectro este presenta las señales del TBT y las del ester que se formó en la mezcla inicial (Etilenglicol + Ac. Cítrico). Lo que indica que a esta fase se incorporó parte del TBT adicionado al ester y el restante TBT se hidrolizó y precipitó. Las señales que indican la formación del ester son el triplete de la especie (CH₂α-O), a 4.0 ppm. De acuerdo a estos resultados, la estructura que se formó en la solución, debía ser simétrica, por lo que la señal de 4.0 ppm; se presentó en cada uno de los tres puntos de esterificación que corresponden a los tres ácidos carboxílicos presentes en el ácido cítrico. La señal a 5.029 ppm corresponde a la especie (CH₂) del ácido cítrico que no posee hidrógenos vecinos, por lo cual la señal no presenta multiplicidad. Por último, la señal de multiplete a 1.9 ppm corresponde al hidroxilo (OH) del ácido cítrico [4].

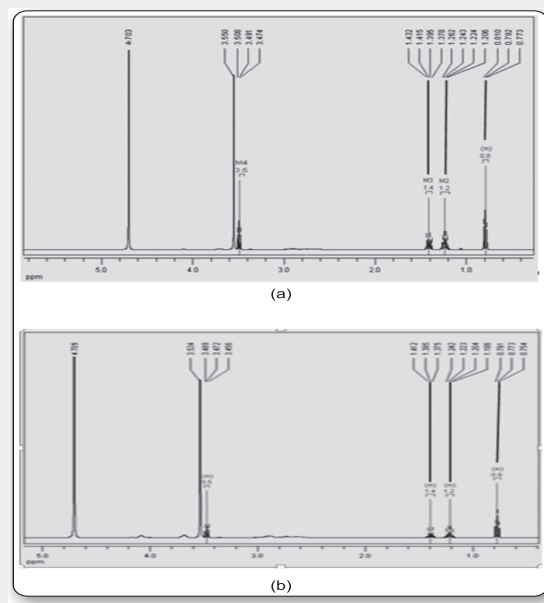
Con base en los resultados mencionados se proponen las reacciones que se indican en la figura 3, para las diferentes etapas del proceso. La formación del ester estaría catalizada por el medio ácido existente, pH 3, al cual se realizó el trabajo. Otro aspecto de la reacción que se confirma con este estudio es que la relación molar utilizada, 4:1 entre el ácido cítrico y el etilenglicol, es adecuada ya que en los espectros no se encontraron evidencias de grupos ácidos protonados, lo que indica que la esterificación está ocurriendo en los tres (COOH) del ácido cítrico: dos grupos terminales y un grupo intermedio.

Figura 3. Esquema General de las principales reacciones que ocurren durante la formación de la resina en el proceso Pechini para obtención de TiO₂: (a) formación del ester y (b); incorporación del TBT.



En la figura 4, se presentan los espectros correspondientes a un seguimiento en el tiempo, de la resina. En los cuales se presenta una señal alrededor ~ 0.7 ppm que corresponde a la especie C-CH₃ del grupo metilo del TBT unido al ester formado previamente.

Figura 4. Espectros de RMN H1 de la resina sometida a calentamiento a 80°C durante: (a) 60 min y (b) 120 min.



Los multipletes referenciados en los espectros anteriores se mantienen, con un desplazamiento a campo alto (Figura 4), ocasionado por la presencia del Titanio. La señal a ~ 4.7 ppm corresponde a la especie (CH₂) presente en la estructura original del ácido cítrico [11].

Para completar el estudio con RMN se utilizó ¹³C, este mostró una señal a 13.1 ppm correspondiente al grupo metilo del TBT que se une al ester formado. Otra señal a ~ 18.3 ppm debe corresponder al grupo (-CH₂-), tanto al éster inicial como para el TBT [11].

La señal a ~ 33.0 ppm corresponde al (-CH₂- C=O) presente en el ester. Para el grupo carbonilo se presentan dos señales: una a ~ 61.5 ppm y otra a ~ 62.5 ppm y corresponderían a los grupos (C-O-C) y (C-O-), respectivamente, que se creen unidos al titanio [5]; se observa de igual manera una señal en 174 ppm correspondiente al grupo ester, lo que ratifica la existencia de este grupo en el sistema.

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

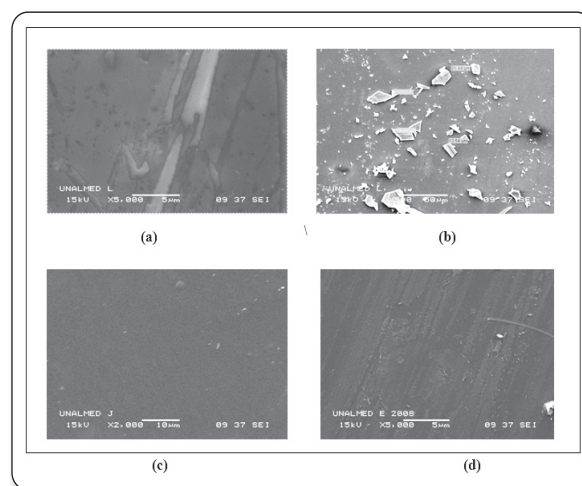
Para analizar la superficie de los recubrimientos obtenidos, se utilizó microscopia óptica (MO) y microscopia electrónica de barrido (MEB) y se tomaron como variables la temperatura de poliesterificación y la de tratamiento térmico a que se sometieron las películas.

La temperatura de poliesterificación se refiere a la temperatura a la cual se mantuvo la solución de partida para favorecer las reacciones de poliesterificación y obtener la resina. Se consideraron dos temperatura de poliesterificación, (80 y 120) °C así como (mono y bi)-capas de recubrimiento con una única temperatura de tratamiento térmico 500°C.

Para analizar la uniformidad de la película se consideró la temperatura de poliesterificación; En los recubrimientos monocapa obtenidos, con la resina sometida a una temperatura

de poliesterificación de 120°C, se observa la presencia de “burbujas” de aire entre él y el sustrato, sin desprendimiento de la película, figura 5(a) y no presentan buena uniformidad. En la superficie del recubrimiento se observan cristales pequeños, figura 5(b), los cuales tienen un tamaño máximo de 27 μm.

Figura 5. Micrografías MEB recubrimientos obtenidos de una resina poliesterificada a 120°C durante 30 minutos, (a) y (b). Las micrografías (c) y (d) a una temperatura de poliesterificación 80°C, tiempo de poliesterificación: (c) 15 minutos y (d) 60 minutos. Todas son monocapas y fueron sinterizadas a 500°C.

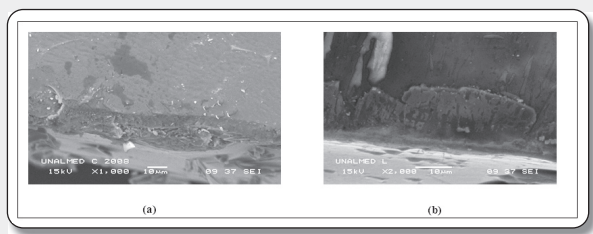


Para las figuras 5(c y d), recubrimientos monocapa, obtenidos de la resina sometida a una temperatura de poliesterificación de 80°C se observa en los recubrimientos “canales” formados por efecto del drenaje de la película, figura 5(d), se observó gran uniformidad en las películas y presencia de cristales, más evidente en las monocapas, adicionalmente se conformaron películas bicapas con buena uniformidad.

Se presentan micrografías MEB de bicapas, obtenidas de la resina a 120°C figuras 6(a) y 6(b). Las cuales presentan pequeños poros y el mismo fenómeno de “canales” ocasionados por el drenaje de la película es evidente el punto de unión entre las dos capas, si se observa el inicio del recubrimiento figura 6(b). Sin presentar una buena uniformidad.

Obtención y caracterización de recubrimientos de TiO₂ por el método de complejo polimerizable (PECHINI)

Figura 6. Micrográficas obtenidas con MEB de la superficie de una bicapa obtenida de la resina poliesterificada a 120°C durante 30 minutos. Todas las películas fueron sinterizadas a 500°C.



Temperatura de tratamiento térmico

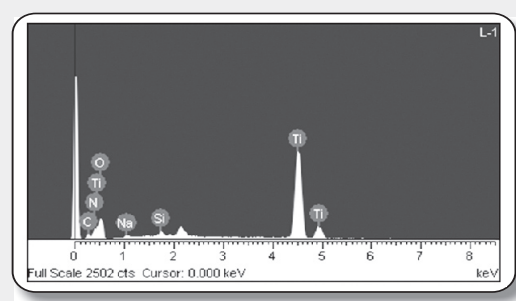
Este parámetro se refiere a la temperatura a la que se sometió el recubrimiento luego de su conformado y secado. Este tratamiento permite eliminar el solvente remanente en la película y estructurar en ella una fase cristalina cuya naturaleza dependerá de las condiciones de temperatura, presión, humedad, etc.

Para la uniformidad solo se consideró el tiempo de reacción de poliesterificación en el sistema. Los recubrimientos obtenidos con temperatura de poliesterificación de 120°C, que se analizaron, se conformaron a los 15 y 30 minutos de iniciado el proceso de poliesterificación, no presentaron buena uniformidad figura 5(b).

Por otro lado, considerando los recubrimientos obtenidos del sistema con temperatura de poliesterificación de 80°C, durante 60 y 90 minutos, se observa una buena uniformidad, también se observan marcas verticales por efectos de drenaje del recubrimiento figura 5(d).

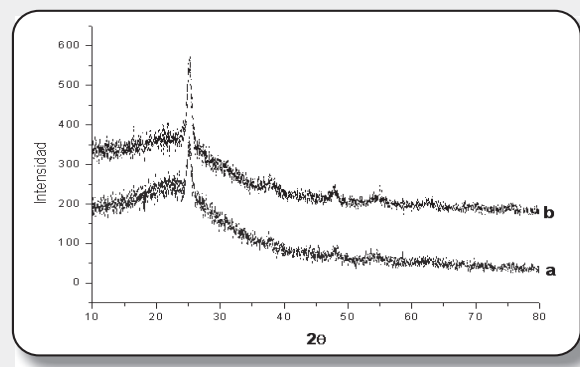
Siguiendo con el análisis de MEB se utilizó la espectroscopía de Energía dispersiva de rayos X (EDS) para determinar la naturaleza del recubrimiento; los resultados se indican en la figura 7. En ellos se pone en evidencia la presencia de titanio en el recubrimiento; aunque la relación Titanio-Oxígeno no es significativa, una de las posibles causas de este resultado estaría asociada a que el recubrimiento presenta un espesor de unos cuantos micrometros.

Figura 7. Análisis de EDS correspondientes a recubrimientos bicapa obtenidos de una resina poliesterificada a 80°C por un tiempo de 90 minutos (temperatura de sinterización 500°C).



Sin tener clara la relación Titanio-Oxígeno existente en los recubrimientos se decidió caracterizarlos con difracción de rayos X (DRX), en modo de haz-rasante, y poder determinar la fase cristalina presente en el recubrimiento, como se observa en la figura 8.

Figura 8. Difractogramas de rayos X correspondientes a recubrimientos obtenidos de la resina a pH 3.0 poliesterificada a 80°C por 120 minutos: (a) Monocapa y (b) Bicapa sinterizados a 500°C.



Los difractogramas de la figura 8 presentan picos a 21.5° que corresponden al pico principal de la anatasa (PDF 86-1156) y que indica, además, un crecimiento que favorece la presencia del plano (101). Otros picos de difracción presentes se encuentran a 37°, 48.1° y 55.3° y corresponden a los planos (004), (200) y (221), respectivamente.

Se debe anotar la variación de la intensidad la cual es mayor para la bicapa por lo que hay mayor cantidad de fase cristalina lo que se espera al recubrir doblemente el sustrato.

Conclusiones

Se determinaron las condiciones más adecuadas para conformar la resina. El sistema se tomó a pH 3 y la relación molar entre ácido cítrico y etilenglicol utilizada fue de 4:1 para garantizar una esterificación completa considerando los tres grupos ácidos presentes en el ácido cítrico. Además se determinó que los valores de viscosidad adecuados estaban entre 250 y 530 cP y la temperatura de poliesterificación de 80°C.

Al tratar térmicamente los recubrimientos se obtuvo como principal fase cristalina el TiO₂ fase anatasa. La gran intensidad del pico (101) lleva a considerar un crecimiento preferencial de la película en este plano.

Adicionalmente se propuso la estructura que adquiriría la resina como consecuencia de las reacciones de poliesterificación que ocurren en el seno del sistema.

Bibliografía

- [1]. E. Restrepo, E. Arroyabe, A. Devia, Producción y caracterización de recubrimientos de ZnO usando un arco de plasma pulsado. *Rev. Colombiana de Física*, 34, 138-141. 0120-2650 (1997).
- [2]. A. Fort, S. Rocchi, M.B. Serrano-Santos, M. Mugnaini, V. Vignoli, A. Atrei, R. Spinicci, CO sensing with SnO₂-based thick film sensors: Surface state model for conductance responses during thermal-modulation. *Sens. Actuators B*, 116, 43-48 (2006).
- [3]. <PDV+materials>, [<http://www.icm.csic.es/fis/esp/cvd.html>], citado en Julio 2005.
- [4]. R.S. Nirnanjan, Y.K. Hwang, D.K. Klim, S.H. Jhung, J.S. Chang, I.S. Mulla, Nanostructured tin oxide: Synthesis and gas-sensing properties. *Mater. Chem. Phys*, 92, 384-388 (2005).
- [5]. M.P. Pechini, US Patent No. 3,330,697 (11 July 1967).
- [6]. P.S. Lessing, Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *Am. Ceram. Soc. Bull*, 68, 1002-1007 (1989).
- [7]. L.W. Tai, P.A. Lessing, Modified Resin-Intermediate processing of perovskite powders: part I. Optimization of polymeric Precursor. *J. Mater. Res*, 7, 502-510 (1992).
- [8]. G. Nicholas, U. Harlan, H.U. Anderson, Polymeric precursor synthesis of ceramic materials. *Mat. Res. Soc*, 73, 571-577 (1996).
- [9]. FRANCO, Yeimi. Obtención y Caracterización de recubrimientos de dióxido de titanio por el método de precursor polimérico (Pechini) y estudio preliminar de su uso como agente oxidante, [Trabajo de Grado], Universidad del Cauca 2009.
- [10] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc. 1962.
- [11]. R. Silverstein, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4 Ed, John Wiley & Sons, Inc. 1981.