OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE Bi_2InNbO_7 DEPOSITADAS SOBRE SUSTRATO RIGIDOS DE VIDRIO CONDUCTOR A PARTIR DE SUSPENSIONES SOL-GEL.

J. Sandoval - Páez[1], J.L. Ropero-Vega[2], J. Bautista- Ruiz[1], C. Ortiz Otalora[1], E. Vera Lopez[1], J. Pedraza Avella[2]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 1057-1061

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE Bi_2InNbO_7 DEPOSITADAS SOBRE SUSTRATO RIGIDOS DE VIDRIO CONDUCTOR A PARTIR DE SUSPENSIONES SOL-GEL.

J. Sandoval - Páez[1], J.L. Ropero-Vega[2], J. Bautista- Ruiz[1], C. Ortiz Otalora[1], E. Vera Lopez[1], J. Pedraza Avella[2]*

1: Grupo de Superficies, Electroquímica y Corrosión - GSEC, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia - UPTC, Avenida Central del Norte Km. 4 vía Paipa, Tunja (Boyacá), Colombia.
2: Centro de Investigaciones en Catálisis - CICAT, Universidad Industrial de Santander - UIS, Sede Guatiguará Km. 2 vía El Refugio, Piedecuesta (Santander), Colombia.

**E-mail: juan.sandoval@uptc.edu.co judas.met@gmail.com*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

En el presente trabajo, se reporta la preparación y caracterización de películas delgadas transparentes de Bi_2InNbO_7. Los materiales fueron sintetizados por el método sol-gel. Las películas fueron obtenidas por la técnica de inmersión sobre sustratos de ITO (indium tin oxide). Las características superficiales y estructurales fueron estudiadas por medio de difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (SEM). Las propiedades ópticas de las películas fueron medidas por medio de espectroscopia UV- Vis y las propiedades fotoeléctricas estudiadas por potencial de circuito abierto, cuando estas son iluminadas. Los resultados muestran que las películas sinterizadas a 500°C y 600°C poseen estructura tipo Pirocloro, con superficies compactas y libres de grietas. Adicionalmente estas películas poseen la habilidad de responder a la acción de luz en el rango del visible, y cuando son iluminadas sus propiedades eléctricas cambian, mostrando un claro comportamiento semiconductor.
Palabras claves: Sol–gel, inmersión, estructura tipo Pirocloro, luz visible.

Abstract

In the present work, we report the preparation and Characterization of photocatalytic Bi_2InNbO_7 transparent thin films. The materials were synthesized by sol–gel; the films were obtained by dip-coating on indium tin oxide coated glass. The structure and surface morphology were carry out using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The optical properties of the films were measured by UV- Vis, the electrical and photoelectrical properties were studied by open circuit potential (E_{ocp}), when the films are illuminated. The results show films with good surface characteristics and we found that the annealed films at 500°C and 600°C have a pyrochlore type structure, these films showed a compact and cracks free surface. Besides these films have the ability to respond to wavelengths in the visible light region; and when they are illuminated its electrical properties change.

Keywords: *Sol–gel, Dip-coating, Pyrochlore type structure, Visible light*

1. INTRODUCCIÓN.

Debido a la creciente preocupación mundial acerca del impacto ambiental y de la polución, grandes esfuerzos han sido enfocados a encontrar más formas para solucionar este problema [1,2]. Una de las más importantes aplicaciones de los materiales semiconductores es como fotocatalizador para eliminar contaminantes contenidos en el agua (metales, compuestos orgánicos, bacterias etc.), purificación del aire y conversión de energía solar. [3-5]. Los procesos fotocataliticos pueden incluir una gran variedad de reacciones y es posible que estas se lleven a cabo en varios medios: fase gaseosa, fases liquidas orgánicas y soluciones acuosas [6]. El proceso inicial de la fotocatálisis heterogénea de compuestos orgánicos e inorgánicos usando un semiconductor como material fotocatalítico, es la generación de pares electrón-hueco, en la superficie del semiconductor [7].

Cuando un semiconductor es iluminado con ondas electromagnéticas cuya energía es igual o mayor a la brecha de energía, electrones (e^-) son promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción [8] con la generación simultánea de huecos (h^+) en la banda de valencia. Los e^- y los h^+ se pueden re-combinar en la superficie del semiconductor en unos cuantos nanosegundos, o en presencia de una fase adsorbida, se produce la trasferencia de estos portadores de carga, generándose reacciones de oxido-reducción [9]. El oxido de titanio ha sido el fotocatalizador mas usado, debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, estabilidad química, no toxicidad y bajo costo [10]. Sin embargo, su comportamiento depende de la fuente de luz; por esta razón es un desafío importante el desarrollo de nuevos materiales fotocatalíticos que puedan operar con luz visible [11], para ampliar el campo de aplicación. Recientemente Z. Zou et al reportaron una nueva serie de óxidos semiconductores (Bi_2MNbO_7, M = Al, Fe, Ga, In, Sm) con estructura tipo Pirocloro [12] como se muestra en la fig. 1. [13]. Estos compuestos han mostrado adsorción UV-Vis, lo que significa que esta nueva serie de óxidos semiconductores tienen la habilidad de responder a longitudes de onda en la región del visible [14, 15], por otra parte cuando son preparados con una alta área superficial muestran una buena actividad fotocatalítica [16]. Sin embargo, estos nuevos materiales son usualmente preparados en forma de pequeñas partículas, presentando inconvenientes en las etapas de manipulación y recuperación, asi como una rápida recombinaciones de los pares electrón-hueco, limitando así su campo de aplicación [17, 18].

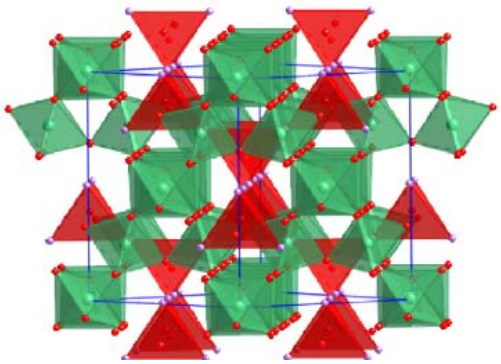


Fig.1. Estructura ideal tipo Pirocloro $A_2B_2O_7$ proyectada a lo largo de la dirección <110>.

En el presente trabajo, reportamos la preparación de películas delgadas tranparentes de Bi_2InNbO_7 soportadas sobre sustratos de ITO (indium tin oxide coated glass slides) preparadas por la técnica de inmersión; las películas fueron caracterizadas por medio de difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido. Las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de las películas también fueron investigadas por medio de potencial de circuito abierto.

2. PROCESO EXPERIMENTAL.

El sol de Bi_2InNbO_7 fue preparado a partir de acetato de indio $InC_6H_9O_6$ (Aldrich 99.99%), acetato de bismuto $(C_2H_3O_2)_3Bi$ (Aldrich 99.99%) y etoxido de Niobio $Nb(OC_2H_5)_5$ (Aldrich 99.95%). Para la preparación, fue disuelto el acetato de indio en una solución de etanol:agua:acac con relaciones volumétricas de 24.5:2.5:1 respectivamente, y el pH fue ajustado a 3 con acido nítrico. La solución fue mantenida bajo agitación durante una hora. A continuación cantidades estequiometricas de acetato de bismuto en etanol:acac relación volumétrica 19:1 y etoxido de Niobio en etanol:acac relación volumétrica 8:1 fueron adicionadas gota a gota a la solución inicial; el pH fue ajustado nuevamente a 3 con acido nítrico. La solución final fue mantenida en agitación durante 12 horas. Después de la preparación del sol de Bi_2InNbO_7 por inmersión películas delgadas fueron depositadas sobre trozos de vidrio conductor ITO (Indium tin oxide, 15mm X 25mm), con resistencia superficial de 8-12 Ω/sq. Antes del proceso de elaboración de las películas los sustratos fueron limpiados durante 20 minutos en ultrasonido inmersos en una solución de acetona, posteriormente lavados con agua (destilada y desionizada) y finalmente con etanol. El proceso de inmersión fue llevado a cabo con una velocidad de de inmersión de 3,6 cm/min. Las películas obtenidas fueron secadas durante 15 min. y posteriormente fueron sinterizadas a 300° C, 400° C, 500° C y 600° C en aire por 6 h. Las películas obtenidas fueron caracterizadas por medio de DRX con un equipo PANalytical X'PertPRO usando radiación Cu-K_α con λ=1,54060 Å, 40 mA y 40 kV, usando el modo película delgada con filtro de Ni. El tamaño medio de los cristales fue determinado con la ecuación de Scherrer usando el ancho medio de los picos de los difractogramas. La morfología superficial de las películas fue observada por medio de un microscopio electrónico de barrido Leo 430 con 15 kV y 1.2 nA. Las propiedades ópticas de los recubrimientos fueron medidas con un equipo Pelkin Elmer Lambda 4B. Las pruebas de potencial

de circuito abierto (E_{ocp}) se efectuaron utilizando un equipo Gamry Instruments PC4, usando una celda fotoelectroquímica y como fuete de luz se utilizo una lámpara PHILIPS Plusline Compact de 150 W.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Microscopia electrónica MEB.

Microfotografías de MEB de películas delgadas soportadas sobre ITO se muestran en la figura Fig.2. Las películas obtenidas son visualmente transparentes. Los resultados de MEB muestran que la superficie de las películas son compactas y es claramente observable que estas están formadas por aglomeración de pequeñas partículas distribuidas uniformemente sobre el sustrato; adicionalmente se puede deducir que durante el proceso de densificado los coeficientes de expansión térmica del sustrato y de la película son similares, reflejo de ello es una superficie de recubrimiento libre de grietas, como se muestra en la Fig. 2 (a). Por otro lado a mayores aumento Fig. 2 (b) se puede observar que la superficie de la película es rugosa y que está formada por una gran cantidad de microporos uniformemente distribuidos.

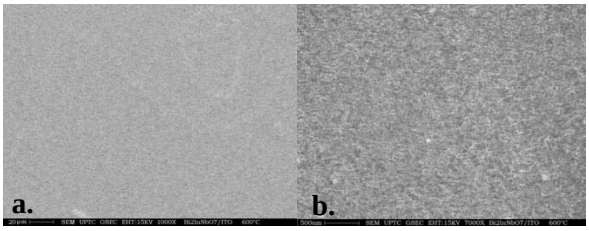


Fig.2. Microfotografías SEM de películas delgadas de Bi_2InNbO_7 sinterizada a 600º C. (a) 1000X y (b) 7000X.

3.2 Difracción de rayos X.

Los difractogramas reportados por las muestras Bi_2InNbO_7 soportadas sobre ITO densificadas a 300° C, 400° C, 500° C and 600° C son mostrados en la Fig. 3. En la In Fig. 3 (línea a.) se puede observar el patrón de difracción del el sustrato de ITO sin realizar ningún tipo de recubrimiento. En las muestras sinterizadas a 300°C y 400°C, líneas de difracción de Bi_2InNbO_7 no son detectadas. Solamente líneas de difracción de el compuesto Bi_2InNbO_7 son observadas en las muestras sinterizadas a 500°C y 600°C y todos los picos son atribuidos a estructura tipo Pirocloro ($A_2B_2O_7$), sistema cubico y grupo espacial *Fd3m* [19]. También se encontró que no existe diferencia significativa entre la intensidad de los picos de las muestras sinterizadas a temperaturas de 500° C y 600° C. Las dimensiones del tamaño medio del cristal (T.M.C.) de las muestras con estructura tipo Pirocloro fueron calculados y se encontró que el tamaño medio cristalino está entre valores de 13-14 nm. Tabla1. Al igual que en la intensidad de los picos, en este caso tampoco existe una diferencia significativa entre el tamaño medio de los cristales de las películas sinterizados a temperaturas de 500° C y 600° C.

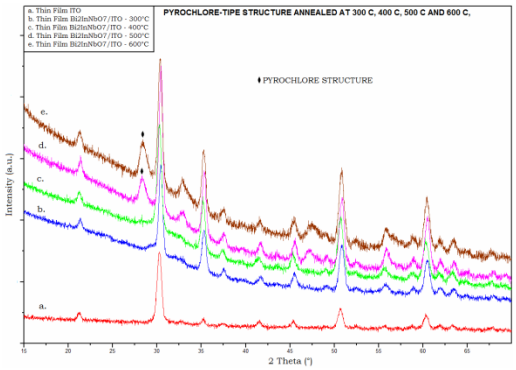


Fig.3. Patrones de difracción de Bi_2InNbO_7 soportados sobre ITO sinterizadas a 300ºC, 400ºC, 500º y C600ºC.

Material	Estructura	sinterizado	E_g	T.M.C.(nm)
Bi_2InNbO_7	Pirocloro	500°C	2,30 eV	13,82
Bi_2InNbO_7	Pirocloro	600°C	2,32 eV	13,92

Tabla 1. Propiedades físicas de películas delgadas de Bi_2InNbO_7.

3.3 Potencial de circuito abierto.

Los diagramas de potencial de circuito abierto de las películas se muestran en la figura Fig. 4. Esta pruebas se efectuaron con el fin de observar el comportamiento del sistema durante el tiempo cuando estas están en oscuridad y sometidas a iluminación. La prueba se llevo a cabo durante 240 segundos. Solamente los materiales sinterizados a 500°C y 600°C muestran una variación en el E_{ocp}. Esto es debido a que los materiales sinterizados a 500°C y 600°C poseen estructura tipo Pirocloro como lo es mostrado por los patrones de difracción. Los diagramas de E_{ocp} muestran que cuando las películas con dicha estructura son iluminadas, tienen una respuesta inmediata, haciendo que el E_{ocp} se torne más negativo tomando valores cercanos a -1.65E-01, demostrando un comportamiento

claramente semiconductor, siendo esto evidencia de la acumulación de electrones en la superficie del material. Sin embargo, es posible observar que el E_{ocp} de la muestra sinterizada a 500°C es menos negativo tomando valores de -1.65E-01, aunque la diferencia es muy pequeña esto es un claro indicio de que la acumulación de portadores de carga es menor.

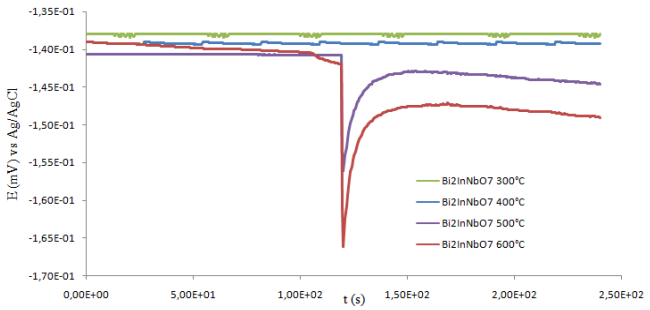


Fig.4. Diagramas de potencial de circuito abierto de Bi_2InNbO_7 soportadas sobre ITO sinterizadas a 300ºC, 400ºC, 500º y C600ºC.

3.4 Espectroscopia UV-Vis

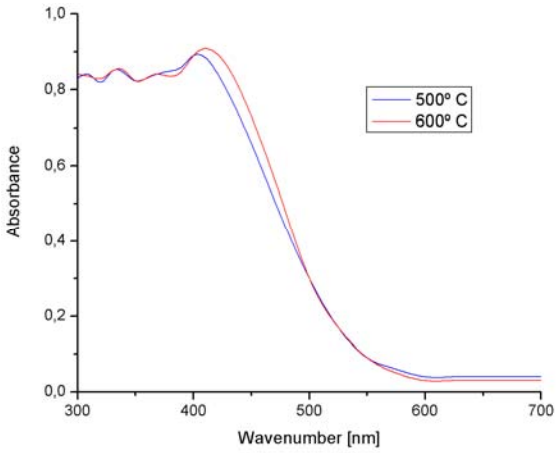


Fig.5. Espectros UV-Vis de Bi_2InNbO_7 soportadas sobre ITO sinterizadas a 500º y C600ºC.

Los espectros de las películas delgadas de Bi_2InNbO_7 sinterizadas a 500º C and 600º C son mostradas en la Fig. 5. Los valores de la brecha de energía (Eg) fueron calculados a partir de la ecuación $\alpha(h\nu)=A(h\nu-E_g)^{m/2}$. Los valores de Eg para las películas son reportados en la tabla 1. y es interesante informar que los materiales Bi_2InNbO_7 soportados sobre ITO poseen adsorción óptica en la región del visible ($\lambda > 400$ nm). Esto significa que los compuestos Bi_2InNbO_7 soportados tiene la habilidad de responder a longitudes de onda en la región del visible. Ya que es sabido que la adsorción directa de un fotón por un material semiconductor resulta en la generación de pares electrón-hueco en las partículas del semiconductor, presentando grandes aplicaciones fotocatalíticas.

4. CONCLUSIONES

Por medio del proceso sol-gel es factible sintetizar materiales tipo Bi_2InNbO_7, que es posible obtener soles estables que permiten la obtención de películas delgadas por medio de la técnica de inmersión, soportándolas sobre sustratos de vidrio conductor; generando películas visualmente transparentes, compactas y libres de grietas; que al observarlas a mayores aumentos claramente es observable la existencia de gran cantidad de poros, por lo cual es posible predecir un buen comportamiento fotocatalítico. Por medio de difracción de rayos X tan solo fue detectable estructura tipo Pirocloro a temperaturas de sinterizado superiores a 500°C, indicando que a temperaturas inferiores de calcinación no es posible la difusión que permita la formación de dichos óxidos complejos. Cuando estructuras de este tipo son iluminadas generan la formación de electrones en la superficie del semiconductor lo que ocasiona variaciones en el potencial de circuito abierto, mostrando un comportamiento claramente semiconductor. Como comentario final es de gran importancia resaltar que películas delgadas de Bi_2InNbO_7 muestran una respuesta a la absorción óptica a $\lambda > 400$ nm, indicando que es posible utilizar este tipo de materiales soportados como catalizadores, que funcionen bajo radiación electromagnética visible.

5. AGRADECIMIENTOS.

Los autores gradecen a COLCIENCIAS, por la beca doctoral otorgada a J.A. Pedraza-Avella en marco del programa “Apoyo a la Comunidad Científica Nacional, a través de los Programas de Doctorados Nacionales, 2003”.

6. REFERENCIAS.

[1] Ronaldo Pelegrini, Patricio Peralta-Zamora, Adalgisa R. de Andrade, Juan Reyes and Nelson Durán, Applied Catalysis B: Environmental 22 (1999) 83–90.

[2] Roberto J. Candal, Walter A. Zeltner, and Marc A. Anderson, Journal Of Environmental Engineering / October 1999.

[3] Petra Novotna, Jiri Zita, Josef Krysa, Vit Kalousek and Jiri Rathousky, Applied Catalysis B: Environmental 79 (2007) 179–185.
[4] Ping Cheng, Maoping Zheng, Yanping Jin, Qiang Huang and Mingyuan Gu, Materials Letters 57 (2003) 2989– 2994.
[5] Akira Fujishima and Xintong Zhang, C. R. Chimie 9 (2006) 750–760.
[6] J.-M. Herrmann, Topics in Catalysis Vol. 34, Nos. 1–4, May 2005 (_2005).
[7] Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu, and John T. Yates, Jr. *Chem. Rev.* 1995, *95,* 735-758.
[8] Marye Anne Fox and Maria Dulay, *Chem.. Rev.* 1995. *83.* 341357.
[9] Marta I. Litter, Applied Catalysis B: Environmental 23 (1999) 89–114.
[10] J.A. Pedraza-Avella, P. Acevedo-Peña and J.E. Pedraza-Rosas, Catalysis Today 133–135 (2008) 611–618.
[11] K. Iino, M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, M. Anpo, Curr. Appl. Phys. 6 (2006) 982.
[12] Chantal Guillard, Hinda Lachheb, Ammar Houas, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui and Jean-Marie Herrmann, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 158 (2003) 27–36.
[13] W. Somphon, V. Ting, Y. Liu, R.L. Withers, Q. Zhou and B.J. Kennedy, Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 2495–2505.
[14] Zhigang Zou, Jinhua Ye and Hironori Arakawa, Materials Science and Engineering B79 (2001) 83–85.
[15] Zhigang Zou, Jinhua Ye and Hironori Arakawa, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 168 (2001) 289–297.
[16] Lorena L. Garza-Tovar, Leticia M. Torres-Mart´ınez , D. Bernal Rodriguez, R. G´omez and G. del Angel, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 247 (2006) 283–290.
[17] Marye Anne Fox and Maria Dulay,
[18] Luminita Andronic and Anca Duta, Thin Solid Films 515 (2007) 6294–6297.
[19] Zhigang Zou, Jinhua Ye and Hironori Arakawa, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 168 (2001) 289–297.
[20] Garza-Tovar L., Torres-Martínez L., Rodríguez D., R. Gómez and G. del Angel, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 247 (2006) 283–290.
[21] Zou Z., Ye J and Arakawa H. Materials Science and Engineering B79 (2001) 83–85.