

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



**TESIS PARA OBTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN  
QUÍMICA**

**“OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE  
TUNGSTENO VÍA EL PROCESO SOL-GEL”**

**PRESENTADO POR:**

**HUGO ARTURO ALARCÓN CAVERO**

**LIMA - PERÚ**

**1998**

## PREFACIO

El presente trabajo se encuentra enmarcado en la línea de investigación de nuevos materiales, en forma de películas delgadas que tienen propiedades ópticas para su aplicación como especies electrocrómicas, y principalmente la aplicación de una técnica nueva que es la denominada SOL GEL que es en estos momentos la técnica más usada para obtener estos materiales.

La parte experimental fue realizada íntegramente en los laboratorios de la Facultad de Ciencias. UNI.

Las medidas de las propiedades ópticas se realizaron en la Universidad de OULU. Finlandia.

Parte de este trabajo se presentó en:

- H.Alarcón, Y. Zenitagoya, A. Medina, W. Estrada, Preparación del Acido politungstenico vía el proceso Sol Gel para la obtención del óxido de Tungsteno. (Sección Química Inorgánica. Resumen XIX Congreso Peruano de Química. 1995.)
- H.Alarcón, Y. Zenitagoya, A. Medina y W. Estrada, Películas electrocrómicas de óxido de Tungsteno y de óxido de Hierro obtenidas por el proceso Sol Gel. (Centro Información Tecnológica. La Serena Chile. 1997).

## Resumen.

En el presente trabajo se realiza el estudio de las propiedades electroquímicas estructurales y ópticas del óxido de tungsteno en forma de películas delgadas poniéndose énfasis en el proceso de obtención a través de la técnica Sol- Gel.

En el Cap.2. se realiza una revisión de los principales puntos teóricos de la tesis haciendo énfasis en lo referente al proceso Sol- Gel la cual es la base del presente trabajo .

En el Cap.3. Se hace una descripción teórica de las principales técnicas que se han usado en el presente trabajo tales como: las resinas intercambiadoras, “dispersión” de luz (“Light Scattering”), difracción de rayos X y la transmitancia infrarroja

En el Cap.4. describimos la parte experimental donde se señala en forma detallada la manera como se obtuvo el óxido y como se realizaron las pruebas para determinar la concentración óptima del  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  .Las películas se depositaron sobre substratos de vidrio precubiertos de ITO , para ello se uso la técnica de recubrimiento “dip-coating” la misma que se realizó con una velocidad de inmersión de 0,05 cm /s , y seguido de un tratamiento térmico de 400°C durante 30 min

El comportamiento electrocrómico se estudio con una celda electroquímica de tres electrodos , en donde la muestra fue el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia Calomel saturado y el contraelectrodo una lámina de platino .Usando como electrolito a  $\text{LiClO}_4$  (0,1M) en carbonato de propileno . La inserción y extracción de la carga se ,procedió mediante la voltametría cíclica.

La transmitancia óptica se realizó *in-situ* con las medidas electroquímicas por medio de un haz láser ( $\lambda = 632,8$  nm) obteniéndose un contraste óptico de 50% entre los estados de alta transmitancia y alta absorción.

Las películas de óxido de tungsteno muestran una estructura amorfa; estudios por difracción de rayos X y de Transmitancia Infrarroja para el  $\text{WO}_3$  obtenida en forma de polvo, indican que con tratamientos térmicos de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos se obtiene  $\text{WO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  y con tratamientos a  $500^\circ\text{C}$  se obtiene una estructura del  $\text{WO}_3$  del tipo monoclinico.

La medida espectral de transmitancia indica que el óxido de tungsteno presenta un electrocromismo pronunciado en todo el rango visible.

En el Cap.5. se realiza las discusiones de los resultados obtenidos en la obtención del óxido vía el proceso Sol-Gel y de las propiedades que el óxido presenta.

En el Cap.6. se señalan las conclusiones a las que se llegaron, y sugerencias para trabajos futuros.

En el Cap. 8 se presentan dos apéndices que nos permiten esclarecer algunos aspectos teóricos.

# ÍNDICE

## AGRADECIMIENTOS

## PREFACIO

## RESUMEN

..

## 1. INTRODUCCIÓN.

1

1.1. Visión global

1

1.2. Antecedentes.

2

1.3. Objetivos.

4

## 2. PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS.

5

2.1. Ventanas Inteligentes.

5

2.2. Conceptos de las propiedades electrocrómicas.

8

2.3. Proceso Sol-Gel.

13

2.3.1. Definiciones generales.

13

2.3.2. Hidrólisis.

15

2.3.3. Condensación.

18

2.3.3.1. Olación.

19

2.3.3.2. Oxolación.

22

2.4. Los Isopolianiones.

24

2.4.1. Los Tungstatos.

25

2.4.2. Polimerización.

27

## 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

3.1. Intercambiador Iónico.

28

3.2. Light Scattering	29
3.3. Caracterización electroquímica.	35
3.4. Caracterización estructural.	36
3.4.1. Difracción Rayos X (RX).	37
3.4.2. Transmisión Infrarroja (IR).	39
3.5. Espectroscopia visible	40
<b>4. TRABAJO EXPERIMENTAL.</b>	
4.1. Obtención del $WO_x$ a partir de $Na_2WO_4$ .	42
4.1.1. Proceso sol-gel para la obtención del $WO_x$	43
4.1.1.1. Uso de la resina fuertemente ácida.	
4.1.1.2. Transmitancia óptica del ácido politungsténico.	44
4.1.1.3. Curva disimétrica	47
4.1.1.4. Formación del sol- gel.	48
4.1.2. Tratamiento Térmico.	50
4.2. Caracterización de las películas delgadas de óxido de tungsteno .	51
4.2.1. Electroquímica por Voltametría cíclica.	51
4.2.2. Óptica.	52
4.2.3. Estructural.	55
4.2.3.1. Difracción de Rayos X (RX).	55
4.2.3.2. Transmisión Infrarroja (IR).	57

<b>5. DISCUSIÓN.</b>	
5.1 Estructura del óxido de tungsteno obtenido	60
5.2 Mecanismo para la obtención del óxido de tungsteno.	61
<b>6. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.</b>	
6.1. Conclusiones.	66
6.2. Sugerencias para trabajos futuros	67
<b>7. REFERENCIAS.</b>	68
<b>8. APÉNDICE</b>	
Apéndice A	71
Apéndice B	72

# **CAPITULO I.**

## **1. INTRODUCCION.**

### **1.1. Visión global**

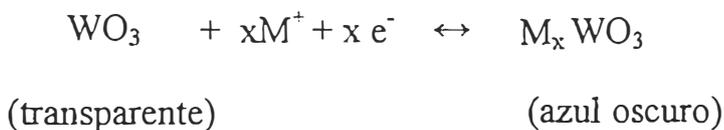
El estudio de las películas delgadas se ha difundido ampliamente en los últimos años debido a su importancia tanto en desarrollo de las ciencias básicas como en las aplicaciones tecnológicas. Entre ellas podemos señalar algunas como:

películas electrocrómicas, antireflectantes, películas que presentan características superconductoras de alta temperatura, conductoras, semiconductoras y aislantes, películas resistentes a la corrosión, al desgaste ,etc. Todas estas películas se estudian con técnicas para análisis de superficies y espectroscópicas que nos permiten saber cuales son sus propiedades físicas y químicas.

Un grupo importante de materiales que se usan para diversas aplicaciones tanto ópticas como eléctricas son los óxidos de metales de transición .En el presente trabajo hemos estudiado el óxido de tungsteno producido por sol- gel.

Para la obtención del óxido de tungsteno como películas delgadas se pueden utilizar diversas técnicas como la evaporación térmica, el sputtering, “electrón beam” evaporation , electrodeposición galvanométrica, etc. Una de las propiedades de mayor interés del óxido de tungsteno es la de ser un material electrocrómico , esto es que se caracteriza por presentar un cambio reversible y persistente de sus propiedades ópticas cuando es sometido a un campo eléctrico. Materiales con estas características tienen aplicaciones principalmente en las llamadas “ventanas inteligentes”, las cuales pueden controlar el paso de la energía radiante hacia un ambiente ; son usados también como espejos retrovisores en la industria automotriz (materiales con reflectancia variable) y en dispositivos de información no emisivo de alto contraste .Un estudio más extenso sobre estos materiales se puede encontrar en las referencias : Granqvist et. al., 1995 y Fauhgnan et . al ., 1995 ; el óxido de tungsteno es uno de los materiales electrocrómicos más estudiados y es probablemente el único que ha sido utilizado a escala industrial.

La reacción electrocrómica en el  $\text{WO}_3$  es descrita globalmente por varios mecanismos, pero la mayoría acepta el modelo de la doble inyección donde se asume que la coloración proviene de la doble inserción de cationes y electrones según la reacción:



donde:  $\text{M}^+$  es un ion monovalente ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) y  $0 < x < 1$ .

Actualmente está cobrando gran interés el denominado proceso “Sol gel”, que es una técnica sencilla y de bajo costo el cual es particularmente aplicable en la fabricación de películas delgadas del óxido de tungsteno. (Brinker et.al, 1990; Orel et.al.1994)

El procedimiento general para la obtención de las películas por este método parten de precursores alcóxidos pero la síntesis de estos requiere de una atmósfera controlada debido a la reactividad del alcóxido (Livage et. al.,1984). Esto implica un procedimiento de más cuidado y alto costo.

En este trabajo se propone un método alternativo mucho más simple partiendo de una sal inorgánica en un medio acuoso; esta sal disuelta nos origina el precursor que debido a una reacción de hidrólisis, nos va a originar la formación de los soles; una posterior reacción de condensación nos originan los geles. Es en este paso cuando se realiza el procedimiento del recubrimiento usando el mecanismo llamado dip coating, y finalmente se realiza el secado de la películas dando origen así a la obtención del óxido.

## 1.2. Antecedentes.

Entre otras propiedades, el electrocromismo de las películas de óxido de tungsteno es uno de los más ampliamente estudiados. Para la obtención del óxido de tungsteno se usan técnicas como:

- Chemical Vapor Deposition (CVD) , que es una pirólisis de  $W(CO)_6$  en substratos a  $400^{\circ}C$  seguido por un tratamiento de oxidación en una atmósfera de oxígeno a  $500 - 600^{\circ}C$  .
- “Plasma - enhanced chemical vapor deposition” (PECVD), que es una técnica moderna de deposición de películas a bajas temperaturas . La obtención del óxido se realiza a partir de  $WF_6$  en atmósfera de  $O_2$  a una presión menor de 1 Torr.
- El método Sol gel se realiza a partir de una solución coloidal, el cual generalmente se obtiene a partir de un alcóxido (método no acuoso) como el  $W(OCH_2CH_3)_4$  , seguido de un proceso de condensación y de hidrólisis ; debido a la reactividad del alcóxido con la humedad se tiene que trabajar en un ambiente inerte , realizando bajo estas condiciones el proceso de recubrimiento mediante las técnicas denominadas “dipping” , “spin-coating” o “spraying” . Sin embargo hay otra alternativa basada en el método acuoso, en donde no es necesario realizar el proceso en atmósfera inerte.

Los trabajos realizados por este método acuoso parten primero con la obtención del ácido tungsténico.

Los primeros trabajos presentados focalizan la obtención del ácido tungsténico usando un intercambiador iónico diseñado por Richardson 1959 , en donde se parte de una solución de tungstato de sodio la cual se pasa a través de una resina, obteniéndose el ácido tungstico de color blanco.

Posteriormente Chemseddine (1984)<sup>(5)</sup>, realiza estudios potenciométricos y conductimétricos del ácido tungstico obtenido. Así mismo caracteriza el ácido obtenido mediante la espectrometría Raman a fin de determinar los diferentes ácidos producidos luego del paso por la resina de intercambio .

En el presente trabajo se ha fabricado el óxido de tungsteno a partir de una solución acuosa ; los trabajos que se reportan en la bibliografía presentan estudios de la obtención del ácido . En este trabajo se obtiene el óxido a partir del ácido tungstico y posteriormente se procedió a la caracterización fisicoquímica de

las películas electrocrómicas (caracterizaciones ópticas , estructurales y electroquímicas ).

### **1.3. Objetivos.**

En el presente trabajo se plantean los siguientes objetivos:

- Preparación del óxido de tungsteno vía el proceso Sol - Gel , a partir de técnicas acuosas, caracterizando los parámetros más relevantes de fabricación.
- Estudio de las propiedades fisicoquímicas de la película obtenida: estructurales, ópticas y electroquímicas.

## CAPITULO II.

### 2.1. PLANTEAMIENTOS TEÓRICOS.

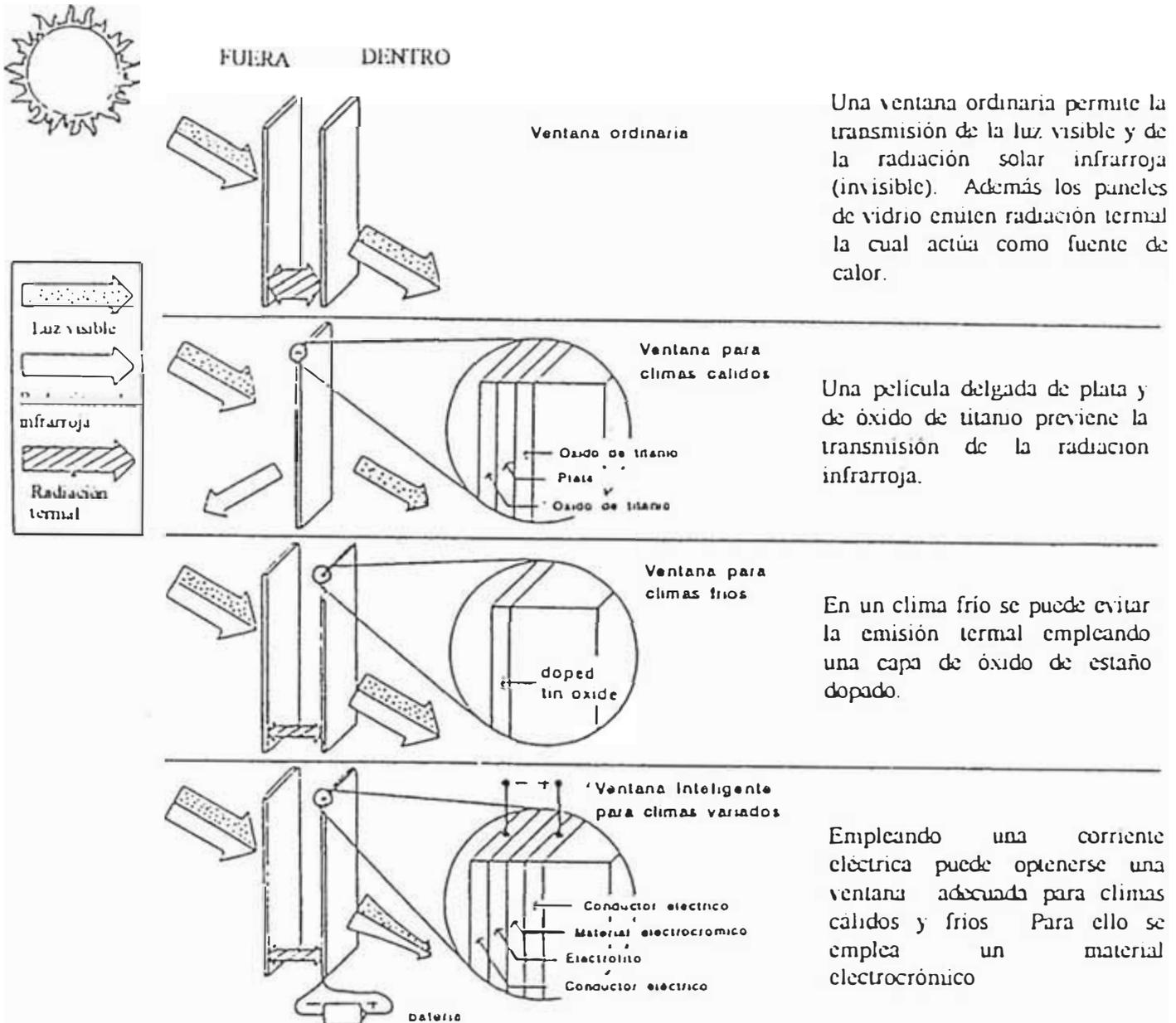
#### 2.1. Ventanas inteligentes .(Smart Windows).

Las propiedades que poseen los materiales utilizados en las ventanas frente a la radiación de la luz son determinantes para balancear los efectos térmicos y de luminosidad de los ambientes ; esto implica que un material óptimo tiene la capacidad de permitir una buena iluminación durante el día y confort térmico durante la noche demandando una mínima energía . En la interacción de la luz con el material se producen los procesos de absorción , transmisión y reflexión , es por ello que hay materiales que tienen propiedades que son aprovechadas específicamente en determinados rangos de la radiación electromagnética.

En terminos generales la sensación de “confort” en los ambientes hace necesario que en las viviendas, oficinas, etc. la temperatura sea lo mas estable posible ,en donde existe un buen balance tanto térmico como lumínico. La eficiencia de este balance implica un buen manejo del influjo de la radiación y de las pérdidas térmicas (radiación , conducción y convección) .

La Figura 1 esquematiza los diversos tipos de ventanas para los diferentes tipos de climas .

Por ejemplo , para un clima cálido usando las ventanas ordinarias se permite el ingreso de toda la energía solar sobrecalentando el ambiente interior lo que obliga usar sistemas que bajen la temperatura (aire acondicionado). Si en este caso se usara una superficie recubierta de un cierto material que permita el paso de la luz visible y refleje la radiación solar infrarroja , el influjo de calor hacia el ambiente podría disminuirse hasta un 50 % <sup>(13)</sup> , sin alterar la luminosidad del ambiente ,disminuyendo el consumo de energía eléctrica en los sistemas de aire acondicionado.



Una ventana ordinaria permite la transmisión de la luz visible y de la radiación solar infrarroja (invisible). Además los paneles de vidrio emiten radiación termal la cual actúa como fuente de calor.

Una película delgada de plata y de óxido de titanio previene la transmisión de la radiación infrarroja.

En un clima frío se puede evitar la emisión termal empleando una capa de óxido de estaño dopado.

Empleando una corriente eléctrica puede obtenerse una ventana adecuada para climas calidos y frios. Para ello se emplea un material electrocrómico.

Figura 1.1. Propiedades de las ventanas a ser utilizadas en diferentes tipos de condiciones climáticas. (Tomado de Granqvist, 1987).

Por otro lado , en un clima frío las ventanas se constituyen en los focos térmicos por donde se producen las pérdidas de calor , originando que la temperatura del ambiente disminuya . Para este tipo de climas una solución sería el uso de superficies selectivas con baja emisividad térmica y buena transmitancia en el rango visible de la radiación solar ; ésto permitiría que el ambiente mantenga una temperatura adecuada , sin un costo extra que implicaría el uso de fuentes convencionales de energía (estufas , calentadores, etc.)

Los tipos de superficies selectivas mencionados anteriormente nos podrían solucionar los problemas que se presentan para cada tipo de clima específico, pero el inconveniente que se presenta es que en general los climas son variables , ésto es, hay períodos donde predomina el “calor” y períodos donde el frío es importante .Es por ello que se requiere que existan ventanas que respondan a cualquier tipo de climas, esto es que sus propiedades se ajustan a los requerimientos del clima de manera que sus propiedades ópticas y térmicas puedan ser controlados por el usuario. Esto fue lo que originó la idea de realizar estudios de superficies denominados Smart Windows “Ventanas Inteligentes”(Baucke ,1991).

Estas ventanas están constituidas por los materiales de propiedades ópticas variables denominados cromogénicos ; éstos tienen la posibilidad de variar sus propiedades ópticas según las condiciones físicas a la que son sometidas. Existen tres tipos de materiales cromogénicos:

- Materiales Fotocrómicos.
- Materiales Termocrómicos.
- Materiales Electrocrómicos.

a) Materiales Fotocrómicos.

Son los materiales que cambian sus propiedades ópticas de una manera reversible cuando son expuestas a la luz , estos materiales pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica , y son usados en vidrios oftálmicos.

b) Materiales Termocrómicos.

Son aquellos que cambian sus propiedades ópticas en forma reversible cuando son sometidos a cambios de temperatura. El fenómeno se manifiesta significativamente cuando se llega a una temperatura crítica, esta propiedad es conocida en algunos materiales inorgánicos y orgánicos siendo particularmente interesantes en los recubrimientos de óxido de vanadio y polivinilo.

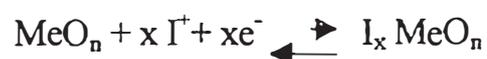
### c) Materiales Electrocrómicos.

Son aquellos materiales cuyas propiedades ópticas cambian bajo la acción de un campo eléctrico. Este fenómeno ocurre en varios óxidos de metales de transición tales como W, V, Ni, Ti, etc., y numerosas sustancias orgánicas.

### 2.2. Conceptos de propiedades electrocrómicas.

Este fenómeno está asociado a la inyección o extracción de iones móviles dentro de un material con el subsiguiente cambio de transmitancia óptica. Si el cambio de la transmitancia ocurre bajo inyección de iones al proceso se le denomina catódico; en el otro caso, cuando hay extracción de iones al proceso se le denomina anódico. Esta reacción tipo redox acompañada de un cambio de color en el material se le denomina reacción electrocrómica y al material se le denomina electrocrómico

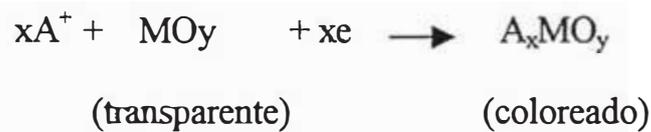
En forma general podemos expresar una reacción electrocrómica de la siguiente forma:



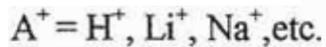
Donde Me es el metal,  $\Gamma^+$  es un catión (en general  $\text{H}^+$  o  $\text{Li}^+$ ),  $e^-$  es un electrón y n depende particularmente del tipo de óxido. Por ejemplo n es 3 para materiales de tipo peroskita ,2 para rutilos ,1.5 para carbonados y 1 para sales rocosas.

Para el caso de óxidos de metal pueden ocurrir tres tipos de reacción electrocrómica:

I.- Materiales cuya coloración (disminución de la transmitancia) se produce durante la reacción catódica (inserción de cationes ). Globalmente puede expresarse como:



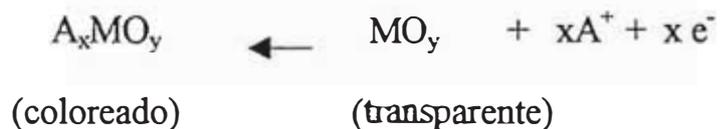
donde :



M = ión del metal de transición

Estos materiales son denominados catódicos: ejemplo, óxido de Tungsteno, óxido de Molibdeno, etc.

II.- Los materiales que se colorean durante la extracción de cationes, éste es durante la reacción anódica. Globalmente puede expresarse como:



M = ión de un metal de transición.

son los denominados anódicos caso óxidos de Iridio, níquel, etc.

III.- Materiales que presentan diversas coloraciones en ambos estados de oxidación: anódico y catódico. Un caso importante es el óxido de Vanadio el cual es incoloro a un potencial intermedio.

**Tabla 1.** Materiales Electrocrómicos Catódicos

Material	Estado oscuro	Estado claro	Electrolito	Observaciones
WO <sub>3</sub>	Azul	Transparente	No acuoso, acuoso, sólido, Li <sup>+</sup> , H <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup>	El más estudiado
MoO <sub>3</sub>	Púrpura azul	Amarillo	Acuoso	Aclara más que WO <sub>3</sub>
(WO <sub>3</sub> /MoO <sub>3</sub> )	Azul	Transparente	Acuoso	Sistema adecuado para la visión
WO <sub>2</sub>	Azul	Rojo vino	Acuoso	Estabilidad no esta confirmada
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Marrón/ verde/ gris	Amarillo	Li <sup>+</sup> en medio no acuoso	Gran capacidad de inserción de carga. Presenta diferentes valencias a través de varios estados coloreados
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Azul oscuro	Azul claro	Acuoso, Li <sup>+</sup> en medio no acuoso	Evolución de H <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub>	Azul	Transparente	Acuoso ácido	H <sub>2</sub> evolución
W <sub>9</sub> NbO <sub>7</sub>	Azul	Transparente	Acuoso ácido	Mejor estabilidad que WO <sub>3</sub>
(WO <sub>3</sub> /ReO <sub>3</sub> )	Azul	Transparente	Igual que WO <sub>3</sub>	Baja la coloración electrocrómica del WO <sub>3</sub>

**Tabla 2.** Materiales Electrocrómicos Anódicos

Material	Estado oscuro	Estado claro	Electrolito	Observaciones
IrO <sub>2</sub>	Azul	Transparente	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sup>+</sup> , OH	Muy costoso
RhO <sub>2</sub>	Verde oscuro	Amarillo pálido	KOH 5M	Colorea a potenciales altos
NiO	Oscuro	Transparente	alcalino	
CoO	Gris	Rojo púrpura	alcalino	Poca memoria en circuito abierto
Ni/Co	Azul	Azul	alcalino	

Uno de los materiales electrocrómicos más estudiados es el óxido de Tungsteno  $\text{WO}_3$ .

La característica estructural que presenta el  $\text{WO}_3$  es que forma octaedros, una estructura normalmente referida del tipo  $\text{ReO}_3$ , de modo que el octaedro  $\text{WO}_6$  tiene como centro a un átomo de Tungsteno y oxígenos en cada vértice. Cada puente de oxígeno está unido con 2 tungstenos en forma lineal W-O-W. La disposición es tal que se forman canales entre los octaedros.

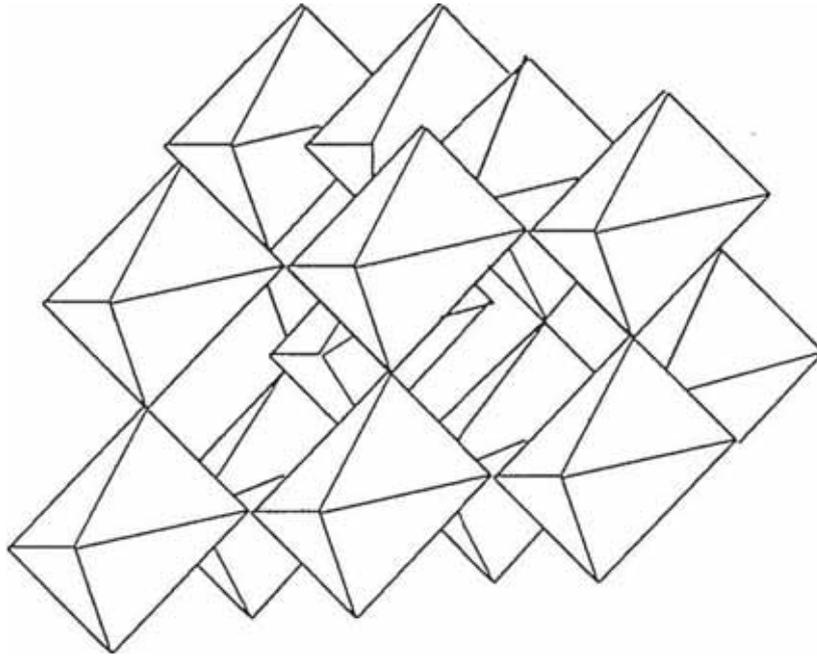


Fig. 2. Ilustración esquemática del  $\text{WO}_3$  (Goldener, 1990)

Los iones pueden insertarse con facilidad dentro de la estructura del  $\text{WO}_3$  dando lugar a la propiedad electrocrómica del material. Los iones pueden ocupar las vacancias existentes por deficiencia de oxígeno.

El mecanismo para la coloración y decoloramiento tanto de la forma cristalina o como amorfa se puede expresar en forma esquemática de la siguiente manera:



donde :

$\text{A}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{etc}$

$e^- = \text{electrones donados}$

Se presume que el electrón que ingresa con el catión es el causante del electrocromismo. Los cristales de  $\text{WO}_3$  son transparentes con un ligero tinte verdusco; el  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  es un óxido bronceado, que muestra diferentes colores dependiendo de la magnitud de  $x$ . La reacción anterior no solamente describe el transporte de carga, sino también el efecto óptico (el electrocromismo). En el caso del  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ , que es la fase más estudiada, los colores siguen la secuencia gris, azul, púrpura, rojo, naranja y amarillo a medida que  $x$  se incrementa desde cero hasta uno. El correspondiente cambio espectral de la reflectancia del  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  se muestra en la fig 3; en ella se observa que a medida que aumenta el porcentaje de sodio, la reflectancia aumenta desde 5% ( $x=0.10$ ) hasta cerca de 50% ( $x=0.85$ ).

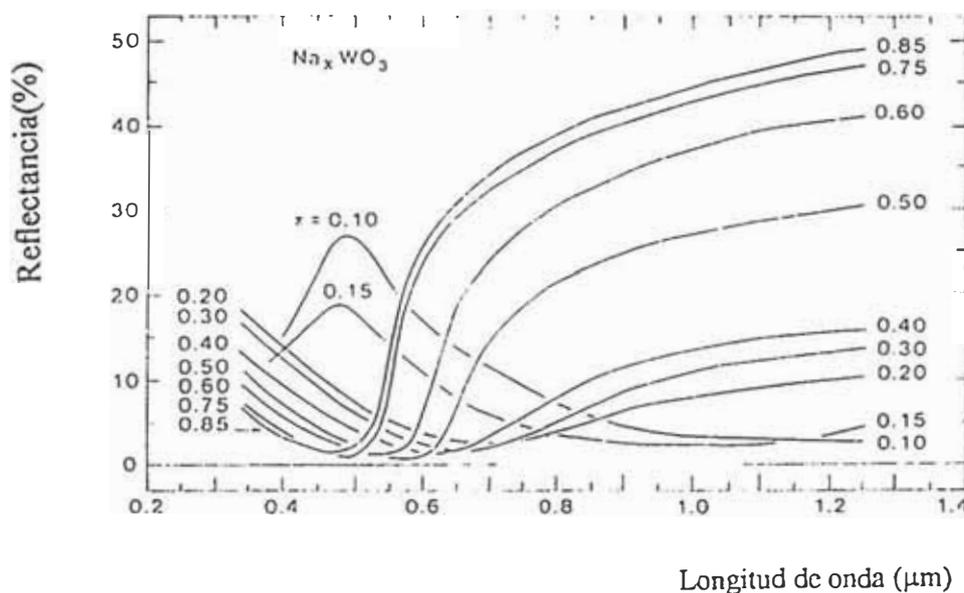


Fig 3. Reflectancia de cristales de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  para diferentes valores de  $x$  (Brown, et. al; 1954)

Los datos ópticos indicados en la figura 3. explican en principio que la modulación de la reflectancia óptica se puede lograr a través del óxido de tungsteno.

## 2.3. PROCESO SOL GEL

Este proceso está siendo ampliamente utilizado para la preparación de cerámicos y vidrios. En este proceso se parte de un precursor molecular que es obtenido vía reacción de polimerización inorgánica.

El proceso Sol-gel tiene ventajas respecto a otras técnicas de preparación de los óxidos como por ejemplo:

- una buena homogeneidad de los materiales obtenidos.
- baja temperatura de preparación.
- obtención de nuevas fases cristalinas de sólidos cristalinos.
- fabricación de productos de vidrio con propiedades especiales.
- estructuras especiales como películas delgadas.

y desventajas como:

- control de la contracción del material durante el proceso.
- control de los poros finos residuales.
- control de los residuos de hidroxil y residuos de carbón.
- riesgo de contaminación de componentes orgánicos.
- tiempo largo de proceso.

### 2.3.1. Definiciones generales.

Coloide<sup>(3)</sup>.-

Es una suspensión de aproximadamente (1 -1000 nm) donde las interacciones están dominadas por fuerzas tipo Van der Waals, estos exhiben un movimiento Bronwniano.

Sol<sup>(3)</sup>.-

Es una suspensión coloidal de partículas sólidas en una fase líquida.

### Aerosol <sup>(3)</sup>.-

Es una suspensión coloidal de partículas en un gas.

### Emulsión <sup>(3)</sup>.-

Es una suspensión líquida en otra fase líquida.

Estos tipos de coloides pueden ser usados para generar polímeros o partículas para la fabricación de cerámicos.

En el proceso sol- gel se denomina *precursor* al componente iniciador de la preparación del coloide, este puede ser un metal (o un metaloide) asociado a ligandos.

Se tienen diferentes tipos de precursores que van a originar diferentes tipos de coloides pero en general éstos pueden ser clasificados como orgánicos e inorgánicos.

En el caso de los compuestos orgánicos los generadores de geles son los llamados alcóxidos a partir de los cuales podrán sintetizarse los óxidos metálicos. Mediante este procedimiento se tiene que tener cuidado al trabajar para controlar el interferente acuoso, siendo obligatorio trabajar dentro de cabinas con atmósfera inerte de humedad controlada. Como ejemplo a de algunos alcóxidos tenemos:

Al (OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) , Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), etc.

Estos inicialmente van a originar una hidrólisis debido a la reactividad que tienen con el agua según la siguiente reacción:



R: protón

M: Metal

n: Número de ligandos

Dependiendo de la cantidad de agua involucrada en el proceso puede producirse una reacción de hidrólisis parcial; ésta junto con una reacción de condensación es la que hace posible el proceso de polimerización.

Los geles son formados a partir de partículas soles, que están atraídas por fuerzas van der Waals; el gel está constituido por sólidos continuos en una fase fluida de dimensiones coloidales.

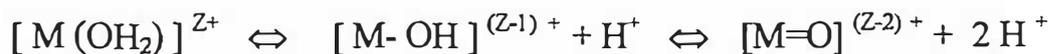
Para el caso de los compuestos inorgánicos tenemos como precursor a una sal en el cual se involucran átomos de un metal de transición.

### 2.3.2. Hidrólisis.

Inicialmente tenemos a la sal la cual está disuelta en agua pura, el catión  $M^{z+}$  es solvatado con moléculas de agua de acuerdo con la siguiente reacción:



Dependiendo de la acidez del agua y de la magnitud de la transferencia de carga se presenta el siguiente equilibrio:



Esta ecuación nos define tres tipos de ligandos en un medio acuoso:



Acuo      Hidroxo      Oxo

La fórmula general para un precursor inorgánico se puede escribir como:



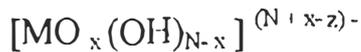
Donde:

N: es el número de coordinación de moléculas de agua .

h: esta definida como la razón molar de hidrólisis.

El precursor es un oxi-ión  $[MO_N]^{(2N-z)-}$  . Para  $0 < h < 2N$  se tiene los siguientes casos:

$h > N$  , el precursor es un oxo-hidroxo complejo



$h < N$ , el precursor es un hidroxido-acuo complejo



$h = N$ , el precursor es un hidroxido complejo  $[M(OH)_N]$

La hidrólisis se facilita con el incremento en la densidad de carga en el metal. El número de coordinación del metal esta determinado por el número de enlaces que tiene el metal con los ligandos del tipo hidroxido, oxo y acuoso.

La naturaleza del complejo depende de la carga Z , número de coordinación N , la electronegatividad  $X_M^\circ$  del metal y el pH de la solución acuosa .Hay que también tomar en cuenta el efecto estabilizante del campo de ligando para los iones del tipo  $d^3$  y  $d^8$  .

El efecto de la carga y el pH se muestra en forma esquemática en la Fig 4. Aquí se observa los predominios correspondientes a ligandos de tipo acuo, hidroxido y oxo . El diagrama nos muestra de una manera cualitativa la hidrólisis para cationes de valencia baja ( $z < 4$ ) donde se encuentran complejos de tipo acuo, hidroxido y acuo- hidroxido; de manera similar para cationes de valencia alta ( $z > 5$ ) se forman complejos del tipo oxo y oxo-hidroxido . En ambos casos se tiene una dependencia directa con el pH para poder determinar el tipo de complejo

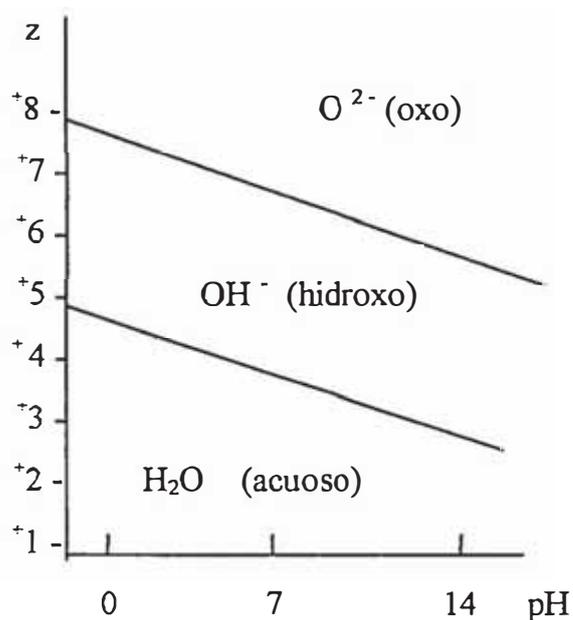


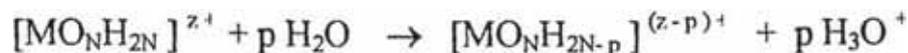
Fig 4. Esquema que muestra la predominancia de ligandos “acu”, “hidroxo”, y “oxo”. (3)

Livage<sup>(19)</sup> planteó un modelo teórico denominado de la “carga parcial”(ver Apéndice A), de acuerdo a la relación del pH que se presentó anteriormente. El modelo se presenta básicamente cuando dos átomos se combinan produciéndose transferencia de carga, dando lugar en cada caso a una ganancia o pérdida de carga, es decir aparece una carga parcial positiva o negativa  $\delta_i$ , de acuerdo con el principio de igualdad de cargas en el estado de equilibrio.

En el modelo de la “carga parcial” no se precisa de las características de las estructuras electrónicas ni de los cambios en coordinación de las especies reactantes. Sin embargo con este modelo se pueden explicar los diversos mecanismos que pueden ocurrir en la obtención del gel: reacción del tipo sustitución nucleofílica ( $S_N$ ) adición nucleofílica ( $A_N$ ) para la hidrólisis y condensación química.<sup>(19)</sup>

El modelo de carga parcial puede usarse para calcular la magnitud de la transferencia de carga entre el oxo, hidroxilo, o acuoso ligando y el  $M^{z+}$  según el diagrama de la carga vs. pH (Fig. 4.)

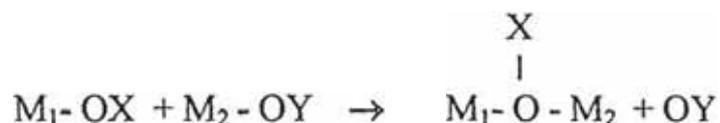
Para una hidrólisis espontánea se plantea el siguiente mecanismo :



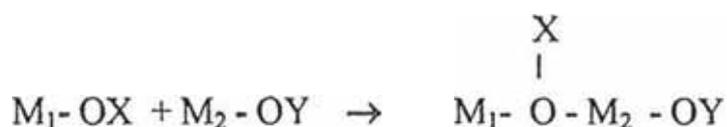
Esta reacción está limitada por el rompimiento del enlace O-H, y se produce para una carga parcial  $\delta(OH) > 0$  en el precursor  $[MO_NH_{2N-p}]^{(z-p)+}$ .

### 2.3.3. Condensación.

La condensación puede producirse mediante dos tipos de mecanismos nucleofílicos, dependiendo del número de coordinación del metal. Cuando la coordinación preferencial está completa se produce una sustitución nucleofílica del tipo ( $S_N$ )



cuando la coordinación preferente no está completa la condensación puede producirse vía la adición nucleofílica ( $A_N$ ) :



en donde se ha incrementado el número de coordinación del metal  $M_2$ .

En general, de acuerdo con el diagrama de pH vs. carga  $z^+$  se consideran tres tipos de precursores (Fig. 4).

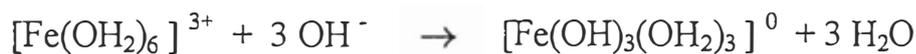
i.-para los oxo-iones  $[MO_N]^{(2N-z)-}$  : predominan las especies con un alto pH y el metal es de carga alta ; en este caso la carga parcial del oxígeno es  $\delta(O) \ll 0$ . En consecuencia, los oxoligandos son buenos grupos nucleofílicos pero los grupos

salientes, son débiles . La condensación se produce solamente por reacción de adición cuando el precursor es insaturado.

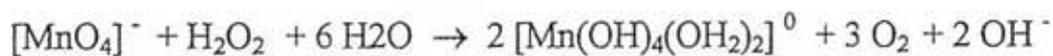
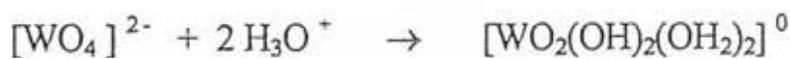
ii.-para los acuoliones  $[M(H_2O)_N]^{z+}$  : en este caso tanto la carga  $z^+$  como el pH son bajos y la carga parcial del  $H_2O$  es positiva  $\delta(H_2O) > 0$  . Los acuoligandos no muestran propiedades nucleofílicas , actúan solamente como grupos salientes.

iii.- Otros precursores  $[MOH_{2N-h}]^{(z-h)+}$  : cuando los ligandos nucleofílicos como el oxo o el hidroxilo y grupos salientes (hidroxilo o acuol) están presentes alrededor del metal . La condensación se produce a través de una reacción de sustitución de un ligando , apareciendo los grupos hidroxilo en la esfera de coordinación , dando lugar a la formación de condensadas (oligómeros , soles, geles o precipitados ) . Por ejemplo en la condensación se pueden presentar los siguientes casos

- adicionando una base o un oxidante a partir de un acuol precursor .



- adicionando un ácido o un agente reductor a partir de un oxo precursor :



- vía termohidrólisis de un acuol precursor:



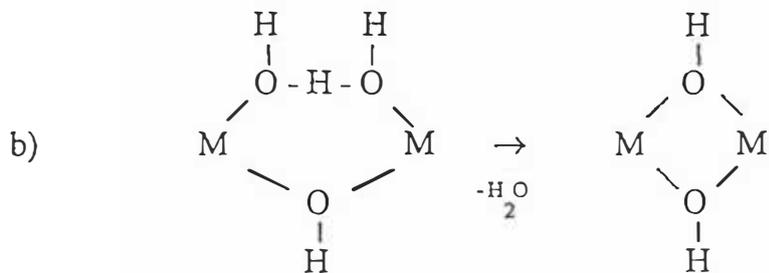
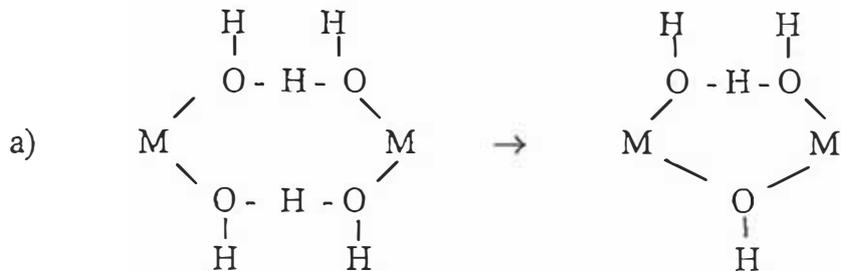
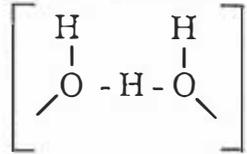
en este caso la temperatura tiene que ser incrementada porque la entalpía de cambio  $\Delta H$  de la reacción de hidrólisis es positiva.

### 2.3.3.1. Olación .

Se denomina olación al mecanismo de formación de puentes llamados hidroxilo "ol", M-OH-M ; aquí la condensación se produce con un precursor acuol hidroxilo  $[M(OH)_x(OH_2)_{N-x}]^{(z-x)+}$  , donde  $x < N$ . Esta reacción corresponde básicamente

a una de tipo sustitución nucleofílica (SN) donde el enlace M-OH es el nucleófilo y el H<sub>2</sub>O es el grupo saliente .

De acuerdo con Ardon <sup>(3)</sup> la reacción de olación involucra un intermediario del tipo H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> :



Muchos tipos de puentes pueden describirse teniendo como terminología  $x(\text{OH})_y$  , donde :

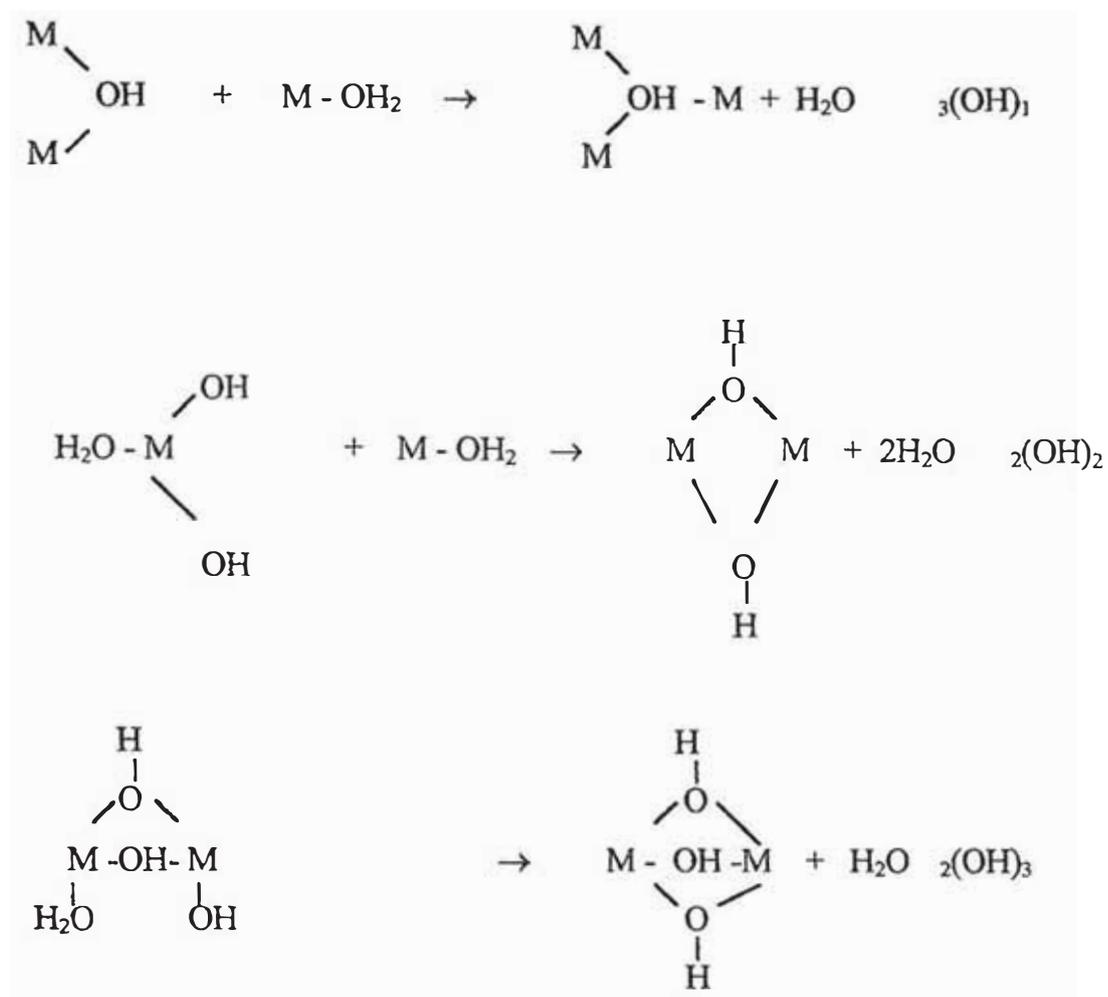
x : define el número de átomos M que están unidos mediante un puente simple (OH) .

y : número de puentes (OH).

Como el oxígeno no puede formar más de cuatro enlaces covalentes el valor límite para x es 3 .

El siguiente esquema muestra diferentes tipos de mecanismo:





En todos los casos los acuó ligandos pueden ser removidos de la esfera de coordinación. La cinética entonces depende fuertemente de la labilidad del enlace  $\text{M}-\text{OH}_2$ ; esta labilidad va depender también de la carga, del tamaño, de la electronegatividad y de la configuración electrónica del metal como se muestra en la figura 5. Aquí se muestra el logaritmo de la constante de disociación que muestra el grado de labilidad para diferentes tipos de cationes

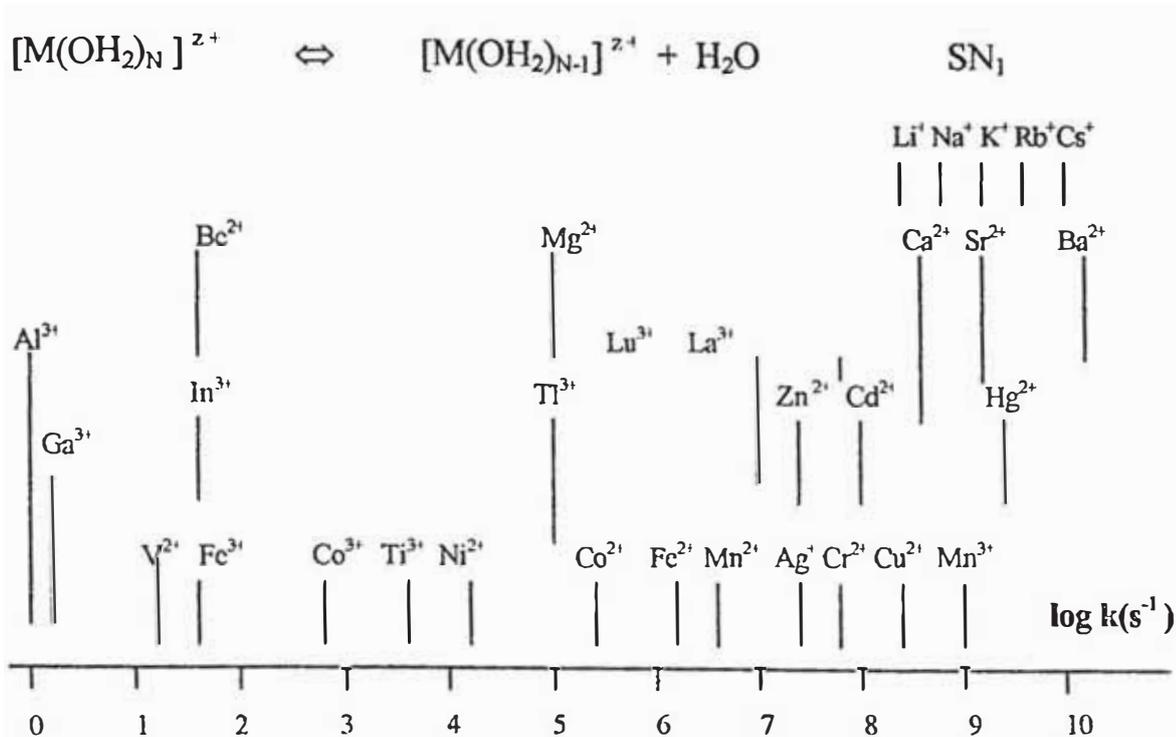


Fig5. Labilidad de algunos acuoiones de acuerdo la constante de disociación<sup>(18)</sup>

Para metales de carga pequeña y radio iónico grande se tiene mayor facilidad para el rompimiento del enlace M-OH<sub>2</sub>.

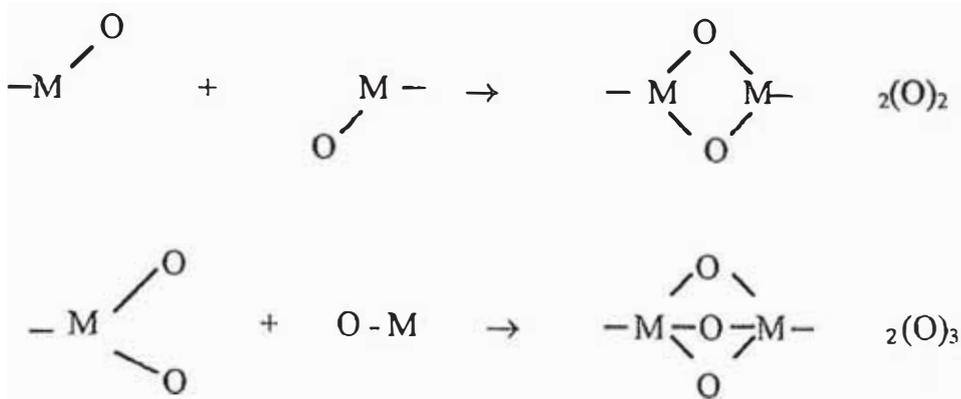
Sabemos que para elementos de transición que cuya configuración electrónica es del tipo d<sup>3</sup> (Cr<sup>3+</sup>, V<sup>2+</sup>), d<sup>6</sup> de bajo espín (Co<sup>3+</sup>) o d<sup>8</sup> (Ni<sup>2+</sup>) son cinéticamente inertes debiendo tener una estabilización de la energía en campo cristalino en una coordinación octaédrica.

### 2.3.3.2. Oxolación.-

La oxolación es una reacción de condensación con *punte oxo* (- O -) localizándose el "O" en el centro entre dos metales. Dos mecanismos básicos son considerados para la reacción por oxolación.

I.-Cuando el metal es coordinadamente insaturado. En este caso la oxolación se produce vía una reacción de adición nucleofílica (A<sub>N</sub>) con una rapidez cinética mayor a 10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>; donde M = moles y s = segundos. Esquemáticamente podemos mostrar ejemplos típicos dados por [MO<sub>3</sub>(OH)]<sup>-</sup> donde (M-W, Mo) que forman ciclos del

tipo  $[M_4 O_{12} (OH)_4]^{4-}$  De acuerdo a este mecanismo se pueden formar ciclos que se muestran en el esquema :



II.- Cuando el metal está coordinativamente saturada ocurre una reacción de sustitución nucleofílica donde el nucleófilo es M-OH y el OH<sup>-</sup> o H<sub>2</sub>O es el grupo saliente .Esta reacción puede ser descompuesta en dos pasos :

i.- adición nucleofílica formando primero un puente inestable  $2(OH)_1$



ii.- Seguido por una eliminación -β del agua para la formación del enlace M-O-M :



Este mecanismo es llamado básicamente como ANβEi que es llevado a cabo de acuerdo los siguientes dos pasos:

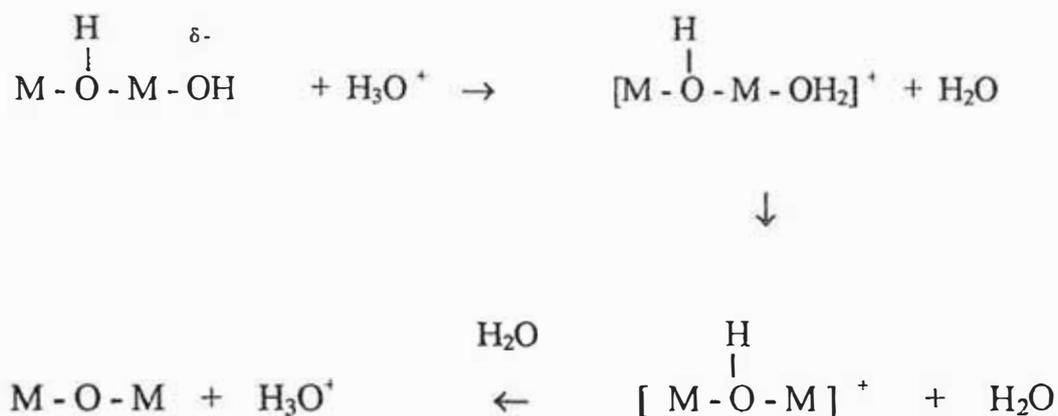
El primer paso (ecuac. ii ) es catalizado por la base que desprotona el ligando hidroxilo creando fuertes ligandos nucleófilos :





Este mecanismo podría ser llamado  $A_N \beta E_2$  debido a la eliminación concertada.

El segundo paso es catalizado por ácidos que protonan el ligando hidroxilo creando un mejor grupo saliente:



La carga positiva del puente “ol” favorece grandemente el incremento de la acidez favoreciendo la salida del protón. Como una molécula de agua es eliminada del estado de transición este mecanismo podría ser llamado  $A_N \beta E_1$ .

Comparando con el mecanismo de olación, este mecanismo de oxolación ocurre para un amplio rango de pH. Pero como un protón tiene que ser transferido antes del mecanismo de eliminación, el paso que va a limitar la reacción es esta transferencia en el caso del  $A_N \beta E_1$  o la eliminación del grupo saliente ( $A_N \beta E_1$  y  $A_N \beta E_2$ ). La cinética de las reacción que ocurren vía el mecanismo de oxolación dependen del metal M y del pH.

#### 2.4. Los Isopolianiones.

La química acuosa del Tungsteno se simplifica por el hecho de que el tungsteno (VI) es estable en agua en un medio no complejo. Cuando el pH tiene valores de 8 a 9 el tungsteno adopta estructuras de la forma tetraédral de  $WO_4^{-2}$ . Cuando el

pH decrece, es decir cuando se añaden los iones hidrógeno la polimerización . La cinética es lenta y los mecanismos de reacción confusos: aunque las soluciones de tungsteno(VI) son relativamente bien caracterizadas, hay sin embargo dudas respecto a las especies en transición que dan lugar a la polimerización.

#### 2.4.1. Tungstatos.

La química de los isopolianiones se estudia desde el punto de vista del proceso de hidrólisis en solución acuosa. Esta hidrólisis se estudia en función de términos que determinan la acidez, las mismas que están dadas en proporciones estequiométricas del ión hidrogeno (p) y  $\text{MO}_4^{\text{r}}$  que se requieren para tal hidrólisis <sup>(22)</sup>.

El valor de (p) para un isopolianión del tipo  $[\text{H}_x\text{M}_q\text{O}_y]^{\text{n-}}$  en la ecuación balanceada esta dada por:

$$(p) = 8q - 2y + x \quad (22)$$



Esta es solamente una definición formal de p y q, ya que se sabe que los isopolianiones no son formados por acidificación directa de  $\text{MO}_4^{\text{r}}$ . La relación de p/q (Z) se toma como la “acidez” de un isopolianión .

Sin embargo hay que mencionar que algunos autores <sup>(22,18)</sup> definen tres tipos de grado de acidificación de una solución

a) moles de  $\text{H}^+$  adicionados por mol de  $\text{MO}_4^{\text{r}}$

b) p/q para una solución en no-equilibrio

c) p/q para el anión que sirve para la cristalización del metal .

Las dos últimas cantidades no necesariamente son iguales.

En nuestro caso usaremos la relación  $Z = p/q$  para el anión debido a que trabajamos en condiciones de no equilibrio.

Para el caso del Tungsteno las estructuras del isopolianión están dadas en base al octaedro  $WO_6$  con un enlace simple oxo. A continuación se muestran las diferentes estructuras de los isopolianiones aislados de las soluciones<sup>(22)</sup>.

Tabla 3.

Acidez	Formula	Estructura
0	$WO_4^{2-}$	Tetraedral
0	$[W_4O_{16}]^{8-}$	A
1.14	$[W_7O_{24}]^{6-}$	B
1.17	$[W_{12}O_{42}H_2]^{10-}$	C
1.48	$\alpha-[W_{12}O_{40}]^{7-}$	D
1.50	$\alpha-[W_{12}O_{40}]^{6-}$	E
1.50	$\beta-[W_{12}O_{40}]^{6-}$	F
1.60	$[W_{10}O_{32}]^{4-}$	G
1.67	$[W_6O_{19}]^{2-}$	H

Nota:

Las estructuras se presentan en el Apéndice B

### 2.4.2. Polimerización.

El análisis del equilibrio del politungstato acuoso es complicado debido a los diferentes valores de acidez que se tiene. Algunos politungstatos estables podrían ser intermediarios. Es por esta razón que muchos de los politungstatos no están plenamente establecidos. El siguiente esquema que se muestra representa la secuencia de las reacciones en solución acuosa la cual esta moderada por la fuerza iónica.

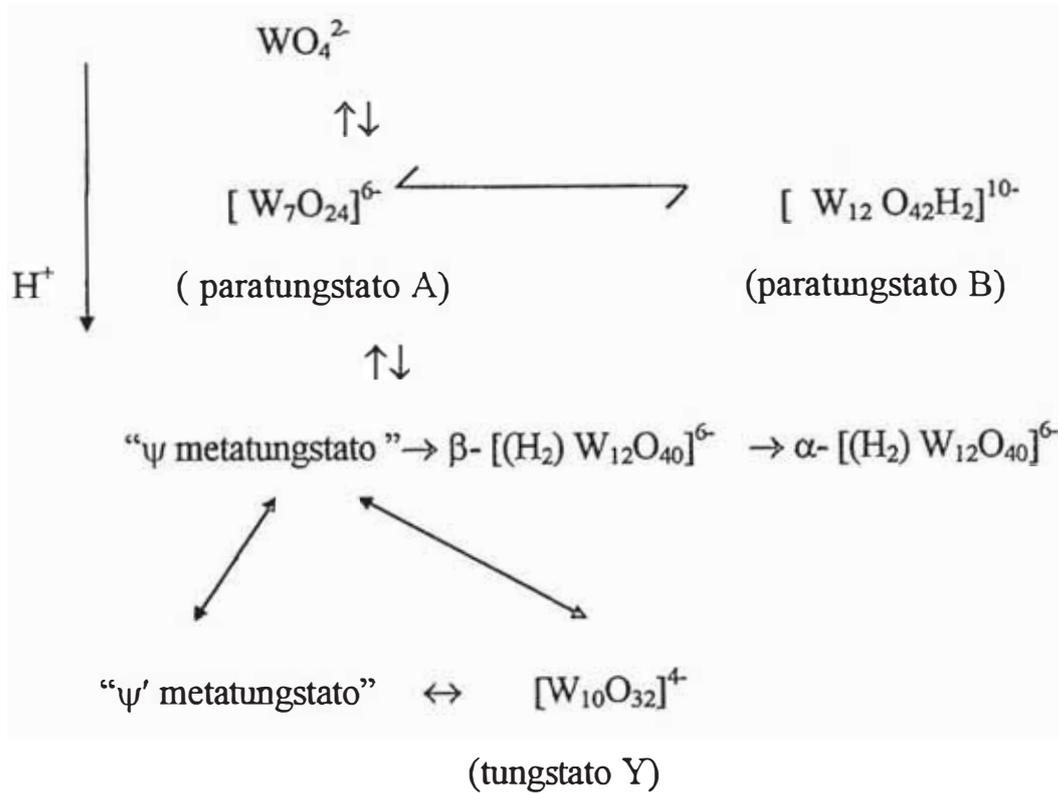


Fig. 6. Esquema de la Polimerización del Tungstato en medio acuoso<sup>(22)</sup>.

## CAPITULO III.

### 3. TECNICAS EXPERIMENTALES.

En este capitulo se describirá las diferentes técnicas y procedimientos empleados para la fabricación y caracterización de las películas obtenidas de óxido de tungsteno.

#### 3.1 Intercambiador iónico.

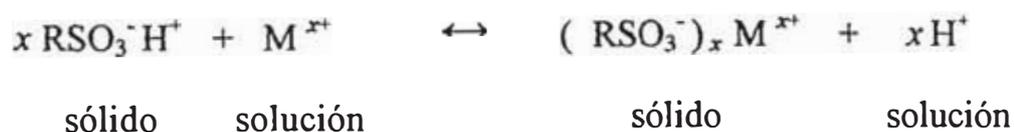
Las resinas de intercambio iónico se encuentra entre los empaques mas utilizados para la cromatografía de columna ; el disolvente que se usa es por lo general el agua y las especies a separar son iones , por ello que la cromatografía de intercambio iónico es utilizada básicamente en química inorgánica .

El intercambio iónico es un proceso en el cual toma lugar un intercambio de iones de signos iguales entre una solución y un sólido . Los primeros intercambiadores de iones , fueron las arcillas y las ceolitas; las resinas sintéticas de intercambio iónico fueron obtenidas por primera vez en 1935 y desde entonces tienen amplia utilización en la industria

Las resinas de intercambio iónico son polímeros de alto peso molecular que contienen un gran numero de grupos funcionales insolubles que están en contacto con la solución .Para el intercambio de cationes se pueden utilizar resinas ácidas fuertes que contienen grupos de ácidos sulfónicos ( $\text{RSO}_3^-\cdot\text{H}^+$ ) y resinas ácidas débiles que contienen grupos de ácido carboxílico ( $\text{RCOOH}$ ). Las resinas ácidas fuertes tienen una aplicación mas amplia .

Las resinas de intercambio de aniones contienen grupos funcionales básicos adheridos a la molécula del polímero , éstos son generalmente aminas ; los intercambiadores básicos fuertes contienen aminas cuaternarias ( $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$ ); y los básicos débiles contienen aminas secundarias o terciarias

En un proceso de intercambio de cationes usando una resina fuertemente ácida se presenta el siguiente mecanismo de equilibrio



donde ,  $M^{x+}$  representa un catión y R representa una parte de una molécula de la resina

Análogamente en una resina de intercambio aniónico se presenta.:



donde  $A^{x-}$  es el anión.

Para los intercambiadores cuyos grupos funcionales tienen propiedades ácidas o básicas débiles, el grupo carboxilato permite el intercambio de especies solo cuando el pH es lo suficientemente alto para dar lugar a la disociación del  $-\text{COOH}$ , de la misma manera un intercambiador de amina terciaria tiene propiedades intercambiadoras solo cuando se encuentra en un medio ácido, solo entonces el grupo funcional tiene carga positiva, ya que un protón se ha unido al átomo de nitrógeno.

### 3.2. Light Scattering.

Una de las técnicas importantes que nos va a permitir la caracterización del gel en forma cualitativa (en cuanto a su crecimiento) es la de dispersión de luz “Light Scattering” que nos va a permitir tener como un parámetro la variación del peso molecular del polímero.

El primero que realizó un estudio usando esta técnica fue Rayleigh (1871) para partículas pequeñas en suspensión que tenían una dispersión tal que podía actuar como una fuente puntual.

Posteriormente Debye trabajó con partículas relativamente grandes, donde se tenía que los índices de refracción entre el medio y las partículas eran pequeñas.

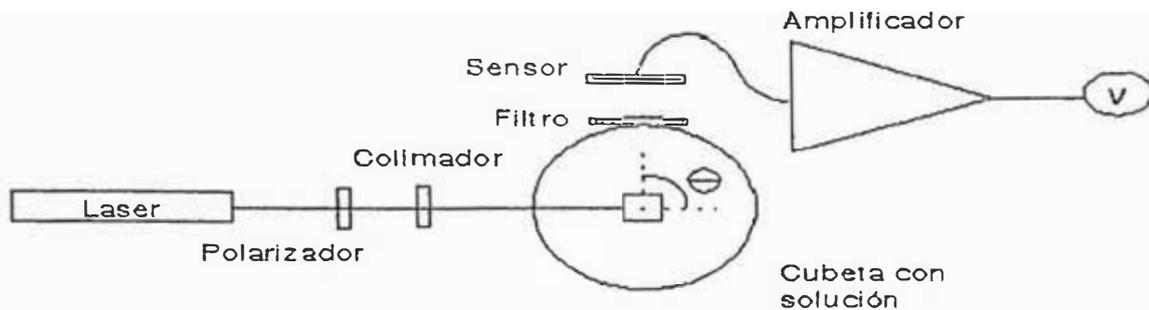


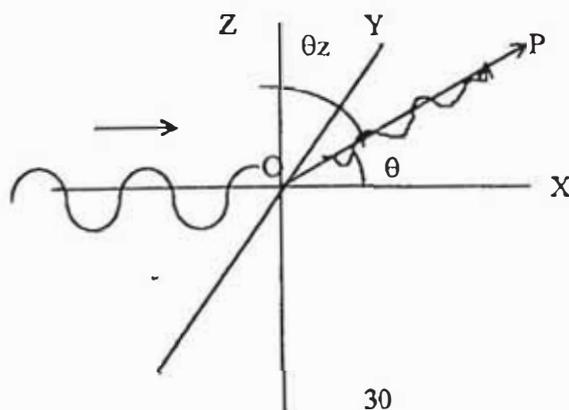
Fig 7. Esquema del equipo Light Scattering. Laser HeNe, 543nm,

La figura 7. muestra esquemáticamente la disposición experimental utilizado en este trabajo para medir la polimerización por “Light scattering” .

Considerando que la amplitud del campo eléctrico  $E$  de una luz incidente que interactúa a lo largo del eje  $x$ , con una partícula isotrópicamente polarizable en el origen  $O$  de coordenadas está descrita por <sup>(9)</sup>:

$$E = E_{0z} \cos \frac{2\pi}{\lambda} (ct + n_0 x) \quad \dots\dots\dots(1)$$

donde  $\lambda$  y  $c$  son las longitudes de onda y la velocidad de propagación en el vacío , respectivamente ,  $t$  es el tiempo y  $n_0$  es el índice de refracción del medio.



La onda puede inducir un momento eléctrico  $p$  en la partícula; si  $\alpha$  representa el exceso de polarizabilidad de la partícula entonces podríamos tener:

$$p = \alpha E = \alpha E_{0z} \cos(2\pi ct/\lambda) \dots\dots(2)$$

El dipolo oscilante tiene una onda secundaria de la misma frecuencia y se puede observar a lo largo de la dirección OP con un ángulo  $\theta$  en la dirección (eje X) de la onda incidente. La luz polarizada es dispersada en el plano definido entre OP y el eje z. La intensidad eléctrica  $E_{sec}$  de la onda dispersada depende de la aceleración del momento eléctrico inducido:  $d^2p/dt^2$ ; específicamente la amplitud  $E_{o,sec}$  de la onda dispersada en la dirección OP depende de la amplitud de  $(1/c^2)(d^2p/dt^2)$  calculado de la ecuación 2, en la proyección del momento perpendicular a la dirección P en el plano Pz e inversamente a la distancia r de la dispersión

Entonces:

$$E_{o,sec} = (\alpha E_{0,z}/r)(2\pi/\lambda)^2 \text{sen } \theta_z \dots\dots\dots(3)$$

donde:  $\theta_z$  es el ángulo entre OP y el eje z. La intensidad es dispersada en la dirección OP es igual al cuadrado de la amplitud:

$$i_z^2 = (16\pi^4/r^2\lambda^4) I_{0z} \alpha^2 \text{sen}^2 \theta_z \dots\dots\dots (4)$$

donde:  $I_{0z} = E_{0z}^2$  es la intensidad de la onda incidente en el plano polarizado.

Luego la intensidad de la onda dispersada es máxima en el plano xy y cero a lo largo del eje z, es independiente de la proyección de la luz dispersada en el plano xy.

Para calcular la intensidad de la radiación dispersada a lo largo de la dirección P cuando la onda incidente no es polarizada. La onda incidente de intensidad  $I_0$  puede

desdoblarse en dos componentes de igual intensidad ( $I_{0y}=I_{0z}$ ) polarizados a lo largo del eje y y el eje z respectivamente.

Luego tenemos que :  $I_0 = I_{0y} + I_{0z}$  y  $i' = i'_y + i'_z$  donde  $i'_y$  esta dado por una expresión exactamente igual a la ecuación 4. Reemplazando en función de x e y tenemos:

$$i' = (8\pi^4/r^2\lambda^4) I_0 \alpha^2 (\sin^2 \theta_y + \sin^2 \theta_z)$$

El ultimo factor es igual a  $1 + \cos^2 \theta$  . La combinación de intensidad de la luz dispersada en una distancia r y una dirección especificada por  $\theta$  para todas las partículas en un cierto volumen (N/V) esta dada por:

$$i'_{\theta} = (I_0 N/V)(8\pi^4 \alpha^2 / \lambda^4) (1 + \cos^2 \theta) / r^2 \dots\dots\dots (5)$$

La luz dispersada por partículas isotrópicas pueden ser parcialmente polarizadas de manera que dependan del ángulo  $\theta$  . Para  $\theta = 90^\circ$  quiere decir para dispersión transversal , la luz esta en el plano polarizado con el vector perpendicular al rayo incidente .La polarización desaparece cuando el ángulo  $\theta$  es  $0$  ó  $\pi$  . De acuerdo a la ecuación 5. la intensidad de la luz dispersada variara con la dirección . Es importante notar que la intensidad es simétrica en  $\theta = 90^\circ$  ; quiere decir que la intensidad para  $\theta = \pi/2 - \beta$  es la misma que para  $\theta = \pi/2 + \beta$ .

El exceso de polarizabilidad  $\alpha$  es relacionada con la constante dieléctrica  $\epsilon_0$  y  $\epsilon$  del solvente y de la solución respectivamente de la siguiente manera:

$$(4 \pi N / V) \alpha = \epsilon_0 - \epsilon$$

La constante dieléctrica puede ser reemplazado por el cuadrado de los respectivos índices de refracción de la solución y el solvente :

$$\alpha = (V / 4\pi N) (n^2 - n_0^2)$$

Para soluciones diluidas

$$\alpha = (V / 4\pi N) c (dn^2/dc)_0 = (n_0 c V / 2\pi N) (dn/dc)_0$$

donde  $c$  = concentración gr/cc. reemplazando en la ecuación 5. y notando que  $c = NM / N_A V$ , donde  $M$  y  $N_A$  son el peso molecular y el número de Avogadro respectivamente, tenemos:

$$i_{\theta}^{\circ} / I_0 = (2\pi^2 / N_A r^2 \lambda^4) n_0^2 (dn/dc)^2_0 (1 + \cos^2 \theta) M c \dots\dots\dots(6)$$

La cantidad  $r^2 i_{\theta}^{\circ} / I_0$  es referida como la razón de Rayleigh  $R^{\circ}_{\theta}$ ; la ecuación (6) puede ser escrita como

$$R^{\circ}_{\theta} = K^* (1 + \cos^2 \theta) M c$$

o también :

$$R^{\circ}_{\theta} = K^* (1 + \cos^2 \theta) N M^2 / V N_A \dots\dots\dots(7)$$

donde :

$$K^* = 2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2_0 / N_A \lambda^4$$

Si el peso molecular excede varios cientos de miles, entonces el tamaño del polímero puede alcanzar varios cientos de Angstrom. Cuando la dimensión de la partícula dispersora excede 1/20 de la longitud de onda de la luz, no es posible considerar la partícula como una simple fuente dispersora de radiación; induce dipolos en porciones separadas en la partículas los cuales emitirán radiación con diferencia de fase apreciable.(ver fig. 8).

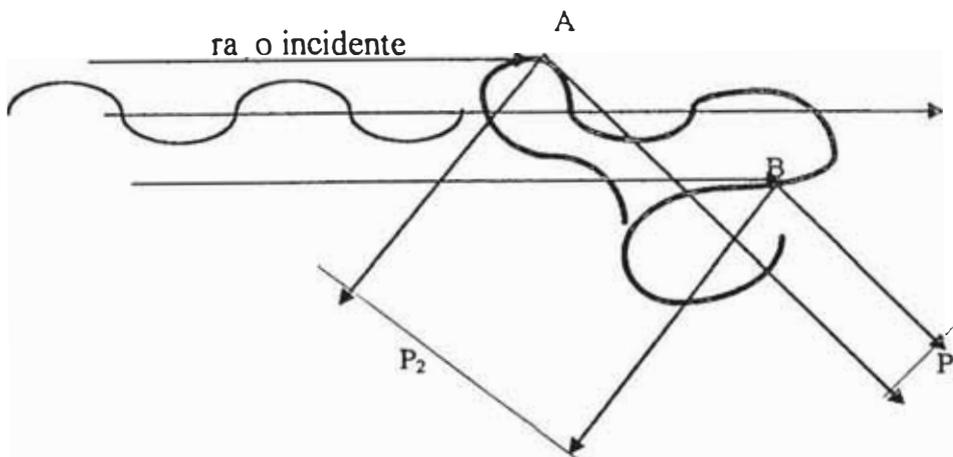


Figura 8. Interferencia de luz dispersada para diferentes partes de un polímero de tamaño comparable con la longitud de onda de luz incidente.

La interferencia destructiva entonces será mayor para mayores ángulos de dispersión  $\theta$  ; para ángulos que se aproximan a cero no habrá interferencia destructiva.

Dada la diferencia de fase entre las ondas dispersadas por la molécula, la intensidad de la luz entonces no será simétrica, quiere decir dicha intensidad será distinta a diferentes ángulos.

Observando la intensidad a ángulos simétricos respecto de  $90^\circ$ , en  $\theta = 90^\circ + \beta$  será menor que en  $\theta = 90^\circ - \beta$  . El cociente de estas intensidades se denomina **Coficiente de Disimetría** dado por:

$$z_\beta = \frac{i_{90-\beta}}{i_{90+\beta}} \dots\dots\dots (8)$$

La raíz media-cuadrática de la distancia de separación  $\sqrt{r^2}$  de los extremos del polímero es una medida de su dimensión linear. El coeficiente de disimetría  $z_\beta$  será uno para  $(\sqrt{r^2} / \lambda') \ll 1$  y se incrementará cuando este cociente aumente ( $\lambda' = \lambda / \tilde{n}_0$  es la longitud de onda del medio).

Si la intensidad dispersada puede medirse a ángulos pequeños, y como ya se vió, la interferencia al interior de la partícula debe anularse; entonces el valor de la intensidad no necesita corrección por dicha interferencia.

Dado que la medida a ángulos pequeños está sujeto a errores considerables, es frecuente aplicar correcciones a la medida de la intensidad dispersada a ángulos grandes. La intensidad observada  $i_\theta$  en la dirección  $\theta$  se reducirá considerando la interferencia intrapartícula por un factor conocido como  $P(\theta)$ , el cual depende del tamaño y forma de la partícula tanto como del ángulo  $\theta$ .

Así por definición:

$$P(\theta) = i_\theta / i_\theta \dots\dots\dots(9)$$

donde  $i_\theta^0$  es la intensidad que se observaría en el ángulo  $\theta$  si no existiese la interferencia .

Debye mostró que los polímeros que se encadenan aleatoriamente uno a otro, pueden representarse aproximadamente como una Distribución Gaussiana de elementos de cadena alrededor de su centro de gravedad.

$$P(\theta) = (2/v^2) [e^{-v} - (1-v)] \dots\dots(10)$$

donde:

$$v = (2/3) (r^2 / \lambda^2) [2\pi \text{Sin}(\theta / 2)]^2 \dots\dots(11)$$

Dado que no se conoce el factor de corrección  $P(\theta)$  para cada muestra, lo que se hace es obtener dicho factor experimentalmente. Se mide entonces la intensidad de la luz dispersada a ángulos simétricos respecto de  $90^\circ$ , por ejemplo  $45^\circ$  y  $135^\circ$ . El coeficiente de disimetría  $z_\beta$  puede ser entonces comparado con los calculados a partir de las ecuaciones 10 y 11, como función de  $\sqrt{r^2 \lambda}$ .

### 3.3. Caracterización Electroquímica.

Para estudiar el comportamiento electrocrómico de la película se la sometió a un tratamiento electroquímico usando para ello un Potenciostato, Wenking POS73, que se encuentra operativo en el laboratorio de grupo de películas delgadas de la Facultad de Ciencias. Este equipo está conectado a un sistema de tres electrodos

- a. Contraelectrodo : lámina de Platino, que tiene la característica de ser inerte en el rango de voltaje en el cual se realizan las pruebas electroquímicas del óxido de tungsteno.
  
- b. Electrodo de referencia : Electrodo de Calomel Saturado (ECS), que nos va permitir hacer la lectura de la variación de los voltajes en las pruebas electroquímicas; este electrodo se va encontrar inmerso en el capilar de Luggin, el cual es utilizado para que la medición de la respuesta de la película se realice lo más cercano posible a la superficie del electrodo.

c. Electrodo de Trabajo: película delgada del óxido de tungsteno depositada sobre un sustrato de vidrio pre-cubierto con una superficie conductora transparente.

La técnica que se utiliza para poder estudiar las propiedades electroquímicas es la llamada *Voltametría Cíclica* ; esta técnica consiste en aplicar un potencial  $V$  entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia , en una forma continua y periódica en el tiempo. Este potencial se obtiene del potencióstato que nos permite hacer un barrido desde un voltaje mínimo a uno máximo, dando una respuesta de corriente  $I$  para cada voltaje. Entonces se pueden obtener gráficos del tipo  $V$  vs  $I$  denominados **Voltagramas** .

El estudio del comportamiento electrocrómico de la película se realizó usando un lásser de He- Ne que tiene una longitud de onda de 632,8 nm., *in-situ* con las medidas electroquímicas.

La fig 9. representa esquemáticamente el montaje experimental del estudio *in-situ* de la transmitancia óptica y las medidas de voltametría cíclica.

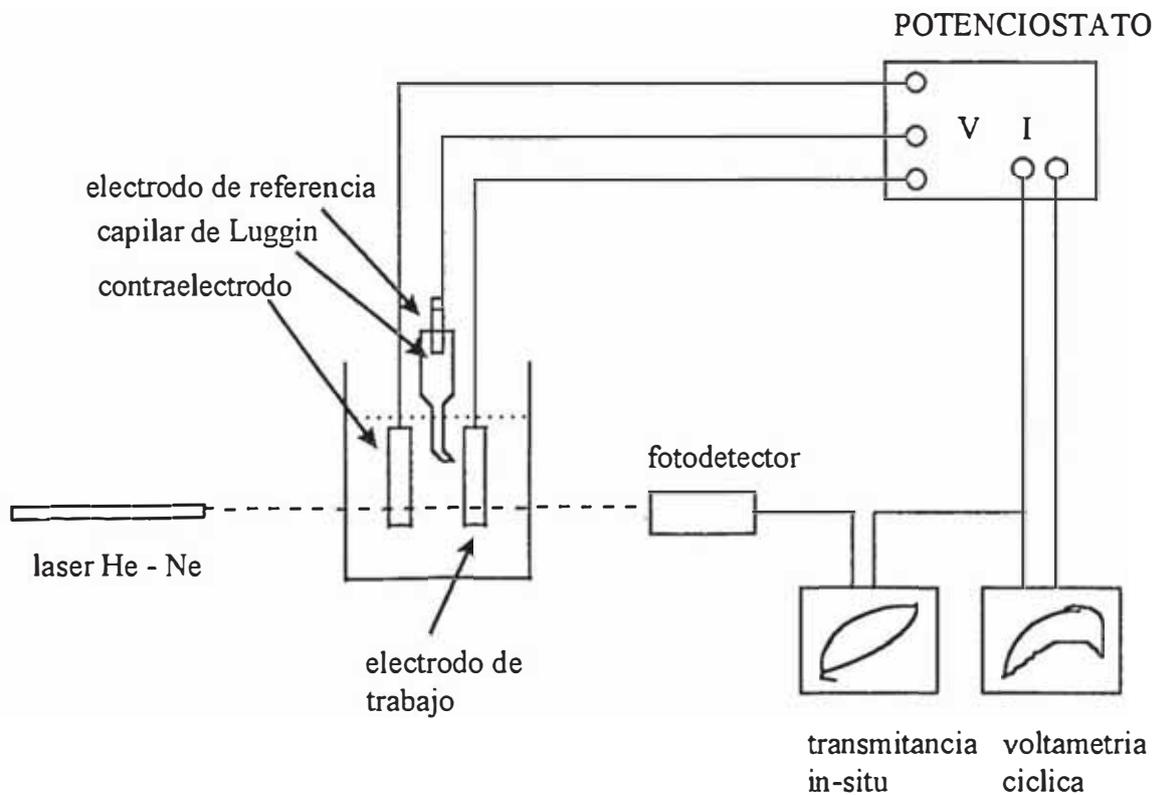


Fig 9. Montaje experimental para la caracterización electrocrómica.

### 3.4. Caracterización Estructural

Para la determinación de las propiedades estructurales se utilizaron dos técnicas:

- a. Difracción de Rayos X .
- b. Transmisión Infrarroja (IR)

#### 3.4.1. Difracción de Rayos X (RX).

Cada uno de los átomos contenidos en un cristal son capaces de dispersar en todas direcciones un haz de rayos X incidente sobre el cristal . Debido a que aún los cristales mas pequeños contienen un gran numero de átomos pareciera que sería casi cero la posibilidad de que las ondas dispersadas se pudiesen interferir constructivamente, sin embargo el hecho de que en un cristal los átomos se encuentran distribuidos en forma regular , repetitiva y ordenada permite la obtención de un patrón de difracción constructiva. La condición para que exista difracción de un haz de rayos X en un cristal , esta dada por la ecuación de Bragg:

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

$d$  = distancia interplanar del arreglo cristalino.

$\theta$  = ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal.

$\lambda$  = longitud de onda de la radiación de rayos X incidente.

$n$  = número entero.

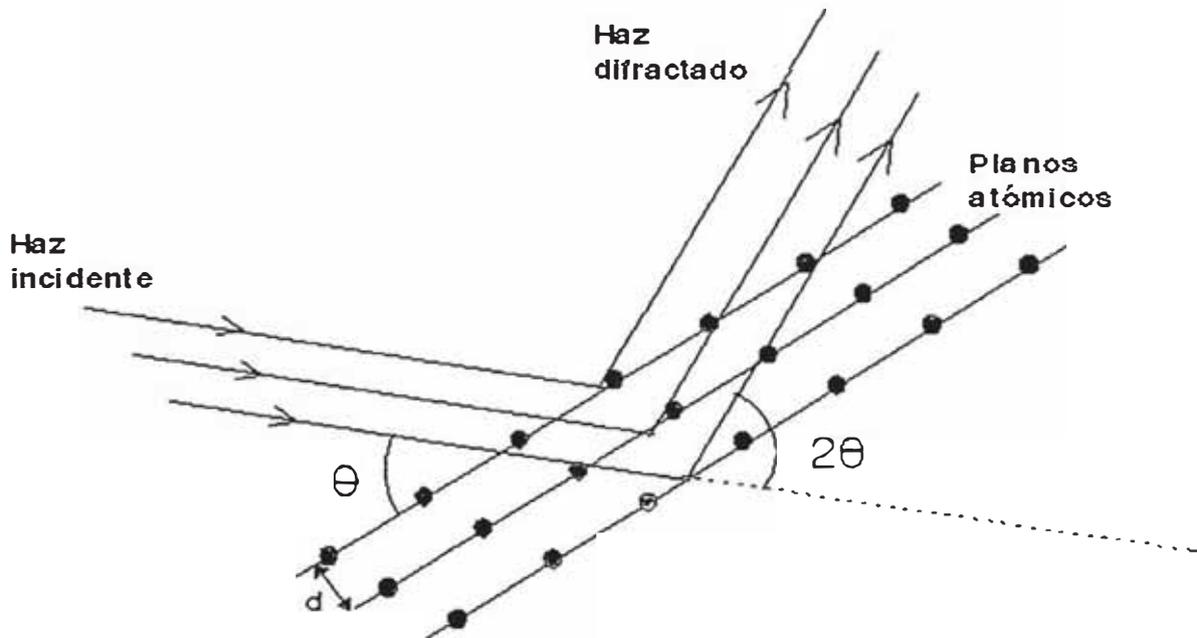


Fig.10. Diagrama de la difracción de RX.

Después que un átomo es expuesto a una determinada radiación este átomo la reemite en forma de una onda electromagnética; ésta se puede interferir de una forma constructiva o destructiva con la señal de los otros átomos vecinos. Si la señal reemitida no presenta un patrón definido, se tiene una estructura amorfa, es decir que no presenta un ordenamiento atómico, caso opuesto ocurre cuando se tiene una estructura cristalina, ya que en este caso la señal reemitida posee un patrón definido.

La potencia dispersora de un átomo para la radiación de rayos X depende del número de electrones que posee; la posición de los haces difractados por el cristal dependen únicamente del tamaño de la unidad repetitiva del cristal y de la longitud de onda de la radiación X incidente; la intensidad de los haces difractados depende del tipo de átomos contenidos en el cristal y de su localización en la unidad fundamental y repetitiva del cristal (celda unitaria), es por ello que no existen dos sustancias que posean patrones de difracción idénticas.

El equipo de difracción de RX se puede mostrar esquemáticamente en la fig. 11. La muestra se coloca en 3, la cual gira conjuntamente con el detector 4. la señal del

detector es enviada al graficador, donde queda registrado el espectro de las intensidades relativas Vs. el ángulo de difracción total ( $2\theta$ ).

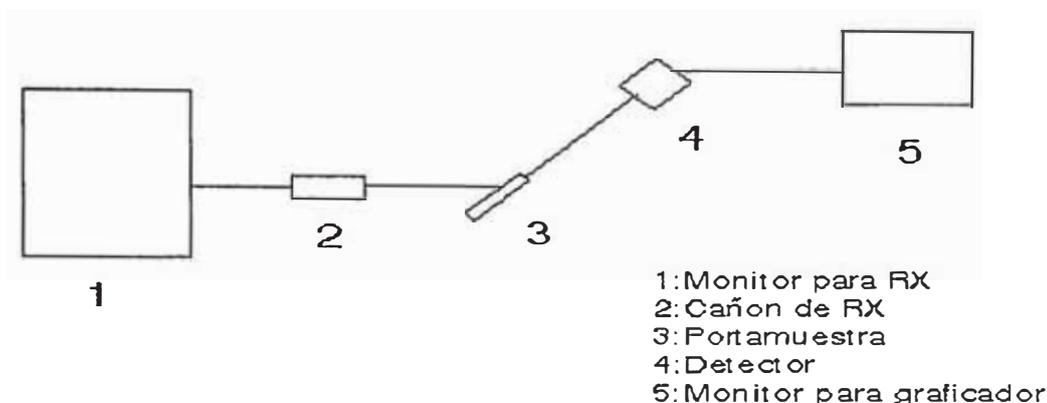


Fig 11. Diagrama del equipo de difracción de RX.

En el presente trabajo los patrones de difracción de las muestras se obtuvo con un difractómetro Siemens método Debye- Sherrer , cátodo  $\text{Cu K}\alpha$  operado a 30 Kv y 10 mA .  $\lambda = 15405 \text{ \AA}$  , de la Universidad de Oulu , Finlandia.

### 3.4.2. Transmisión Infrarroja (IR).

La región infrarroja abarca regiones del espectro comprendidas entre los número de onda  $12800 \text{ cm}^{-1}$  a  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, debido a las aplicaciones de los instrumentos conviene subdividir los espectros en tres porciones denominadas infrarroja cercano, medio y lejano.

La espectrometría infrarroja involucra el examen de los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula. Durante la interacción con la radiación infrarroja, la radiación incidente es absorbida a longitudes de onda específicas; la multiplicidad de las vibraciones que ocurren simultáneamente produce un espectro de absorción muy complejo que es

característico solamente de los grupos funcionales que están presentes en la molécula y de la configuración global de la molécula.

La gran mayoría de aplicaciones analíticas se realizan en el infrarrojo medio, comprendida entre los  $4000$  y  $670\text{cm}^{-1}$ , o sea entre longitudes de onda de  $2,5$  y  $15\mu\text{m}$ .

La mayoría de las transiciones electrónicas se reproducen en las regiones ultravioleta y visible; la absorción de la radiación infrarroja se limita de este modo a las especies moleculares para los cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados de energía vibratorios y rotatorios.

Para absorber radiación infrarroja una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento rotatorio y vibratorio.

En este trabajo se usó un equipo de IR Carl Zeiss 73 Specord 400-  $4000\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a la Facultad de Ciencias. Escuela de Química .

### **3.5. Espectroscopía Visible**

La espectrofotometría se usó para poder medir la transmitancia de las películas de óxido obtenidas, así como realizar las medidas de la variación de la coloración de la película cuando es sometida a un campo eléctrico.

La medida espectrofotométrica consiste en hacer incidir un haz monocromático sobre la muestra y determinar la transmisión, usando aire como referencia. En la figura 12 se presenta el sistema óptico del equipo usado: Espectrofotómetro Optometrics modelo RS-325 con un rango de trabajo de  $325$  a  $800\text{ nm}$  del Laboratorio de películas delgadas de la Facultad de Ciencias.

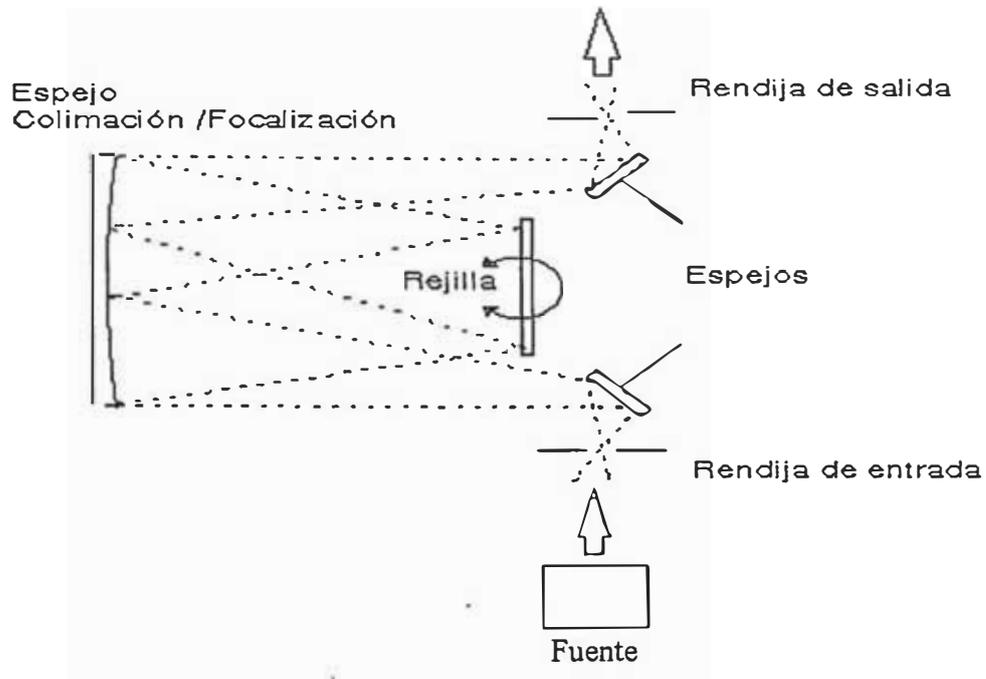


Fig.12. Sistema óptico del Espectrofotómetro Optometrics modelo RS-375.

## CAPITULO IV.

### 4. TRABAJO EXPERIMENTAL.

En el presente trabajo se utilizó una nueva técnica basado en el denominado proceso sol-gel mediante obtención previa del ácido politungsténico ; este proceso parte de la obtención de geles por medio de la hidrólisis y la posterior condensación de las moléculas inorgánicas precursoras. Esto permitió la formación del óxido de tungsteno y su deposito como película delgada para el posterior estudio de sus propiedades.

La obtención del ácido politungsténico se pueden realizar de dos maneras :

a) Partiendo de una solución de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  se le adiciona un ácido ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , etc) para lograr la gelificación . Este proceso tiene la desventaja que es muy difícil evitar los interferentes como cloruros, sulfatos, sodio, etc. los mismos que podrían modificar al precursor inorgánico que origina la posterior producción del gel.

b) Usando una columna de intercambio iónico, con una resina de características fuertemente ácida , que nos permite obtener un gel de buenas características sin interferentes

En el presente trabajo se optó por el segundo método.

#### 4.1 Obtención de las películas delgadas de $\text{WO}_x$ a partir de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

La obtención del óxido de tungsteno se realizó a partir de la preparación del ácido politungsténico el cual fue obtenido por la técnica sol gel .

La fig. 13 muestra el diagrama de flujo del procedimiento empleado para la obtención del óxido de tungsteno.

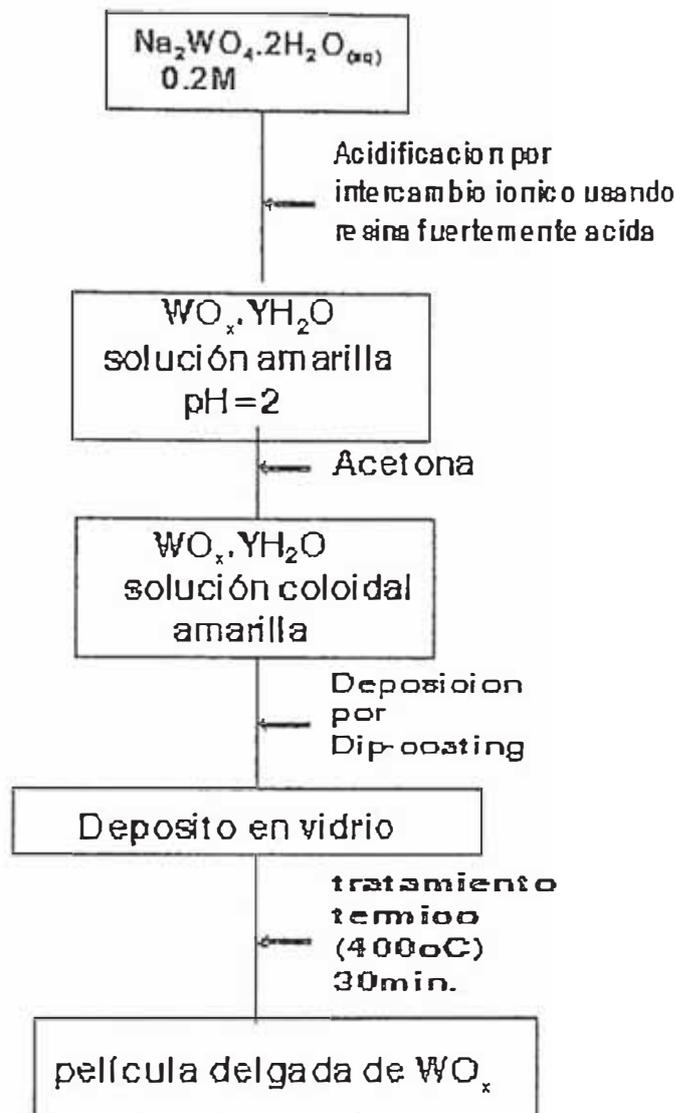


Fig. 13 . Diagrama esquemático de la obtención del óxido.

#### 4.1.1. Proceso sol-gel para la obtención del WO<sub>x</sub>.

A partir de las soluciones acuosas de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O se realizó un estudio de la variación de la densidad óptica del gel en función del tiempo; para el efecto se usó un espectrofotómetro Optometric RS 325 descrito en la sección 3.5 con el cual se midió la transmitancia óptica en un  $\lambda$ : 400 nm. y se determinó su variación en el tiempo.

#### **4.1.1.1. Uso de la resina fuertemente ácida.**

Para la obtención del ácido politungsténico se usó una resina de intercambio iónico, del tipo fuertemente ácida Dowex 200 mesh, a la cual antes de usarla se le dio un tratamiento previo usando HCl 2N utilizando un volumen de 10 ml por vez. La columna tenía una longitud de 10cm y un radio de 1,5cm; para evitar que el gel empiece a formarse dentro de la columna intercambiadora una vez que se trabajó y se obtuvo el gel se realiza una limpieza con NaOH 2N para sacar las trazas de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  que se pudieran encontrar dentro de la resina. Posteriormente se hace pasar HCl 2N hasta que el pH de la solución que se recibe del intercambiador sea neutro; finalmente se lava con agua tridestilada para evitar la presencia de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , que interfieran en la coordinación del metal.

#### **4.1.1.2. Transmitancia óptica del ácido politungsténico**

Se realizó la medida de la transmitancia espectral del ácido politungsténico en un rango de 350 nm a 550nm para poder determinar el rango de menor transmitancia (máxima absorbancia) y así determinar la longitud de onda más apropiada en la que se pueda realizar la medida del crecimiento del gel.

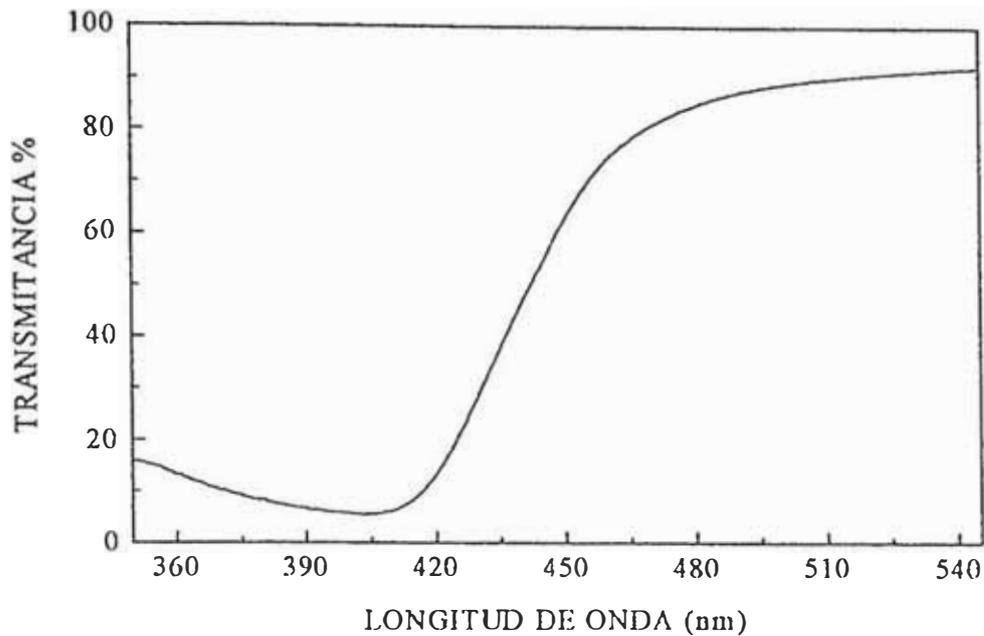


Fig. 14 . Curva espectral del ácido politungsténico.

Los resultados se muestran en la fig.14 del cual se puede deducir que a la longitud de onda de 400 nm ocurre la mínima transmitancia (máxima absorbancia ) de modo que el estudio del crecimiento del gel se realizó fijando  $\lambda = 400$  nm . La fig. 15 muestra el gel en formación vs. concentraciones del Tungstato de sodio.

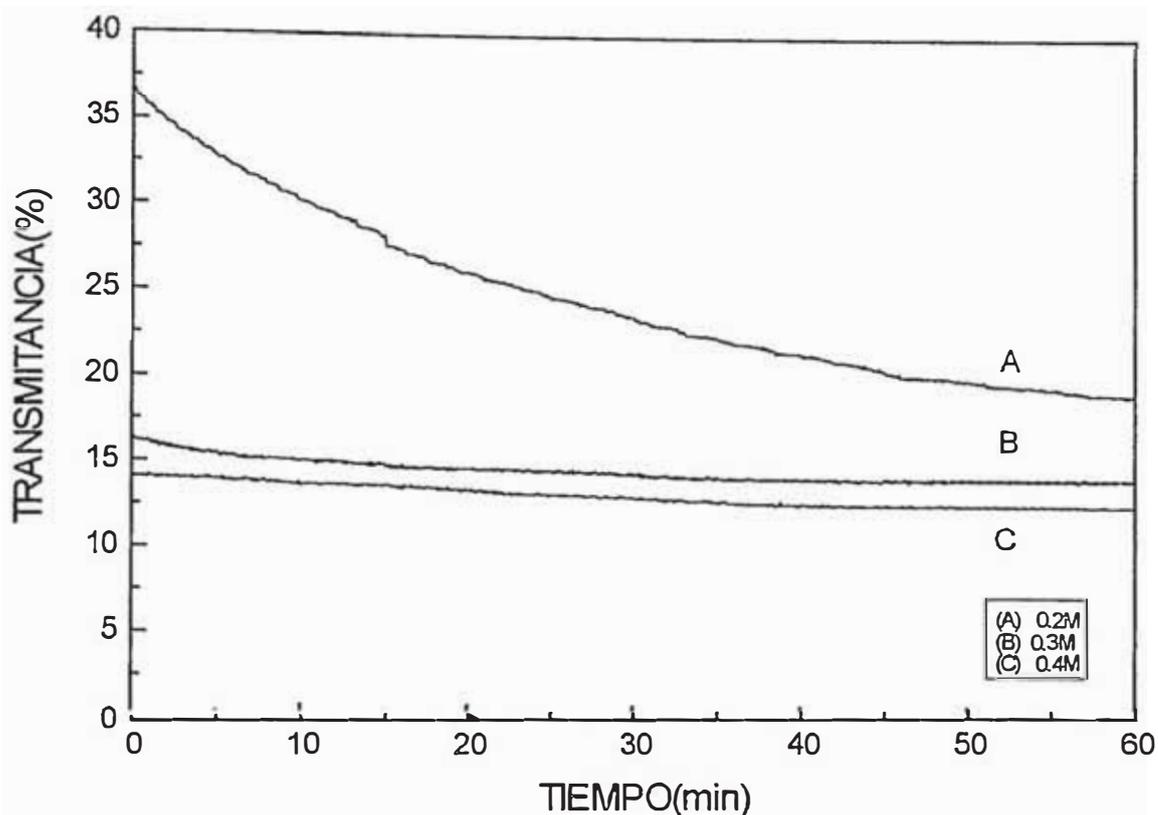


Fig. 15. Crecimiento del gel en función del tiempo

Se prepararon soluciones de diferentes concentraciones, según se indica en la tabla 6.

Tabla 6.

CONCENTRACIÓN Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	TIEMPO* (MIN)
0,2 M	30
0,3 M	8
0,4 M	2

\* es el tiempo a partir del cual el gel se desestabiliza (se produce la precipitación)

De la fig.15 y la tabla 6 se puede concluir lo siguiente: geles con 0,3 M y 0,4 M de concentración luego de 8 y 2 minutos del crecimiento respectivamente del gel adquieren altas viscosidades tales que no permiten obtener películas homogéneas.

Para una concentración de 0,2 M se determinó como la viscosidad óptima a fin de obtener recubrimientos homogéneos, la adherencia se producía después de los 20 minutos de crecimiento del gel. Esta condición óptima de viscosidad corresponde a niveles de transmitancia óptica en el rango de 22%-27%.

#### 4.1.1.3. Curva Disimétrica.

Se realizó la medida del peso molecular del gel usando la técnica de “Light Scatering” mediante un equipo que se construyó en el laboratorio de películas delgadas según se describió en la sección 3.2.

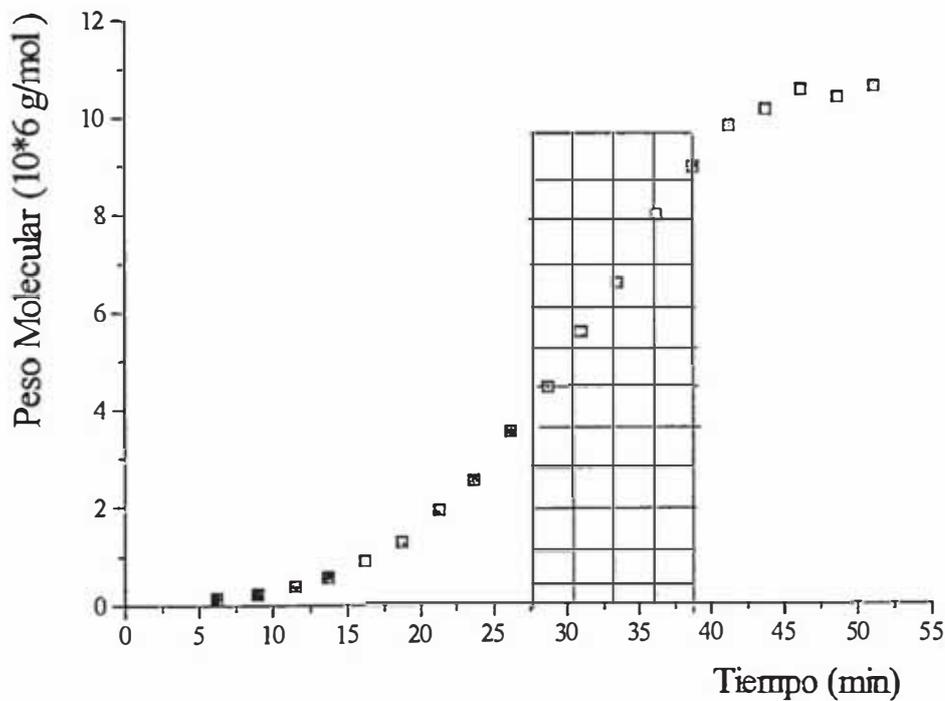


Fig 16. Variación del peso molecular del gel.

La fig. 16 muestra los resultados de la variación del peso molecular con el tiempo podemos observar que hay un crecimiento rápido del gel entre los 25 minutos y 40 minutos (zona sombreada) del tiempo de gelación, en este intervalo de tiempo se pudo realizar el proceso de recubrimiento sobre el vidrio para las formación de la

películas, este resultado es coherente con los criterios obtenidos usando la transmitancia óptica.

En promedio el peso molecular del gel adquiere como máximo un valor de  $10^7$  unidades moleculares; que se obtiene a los 25 minutos de iniciado el proceso de gelación. Cabe señalar que la parte constante de la curva que se observa después de los 40 minutos es debido a que el gel se enturbia de manera que no permite el paso de la luz esto es el gel se hace opaco.

#### **4.1.1.4. Formación de Sol- Gel.**

Para la obtención del ácido politungsténico se siguió el siguiente procedimiento:

Se hizo pasar a través de la resina una solución de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  0,2M, usando volúmenes de 10ml por vez hasta un máximo de 25ml; la recolección de la solución de ácido politungsténico se realizó cuando esta adquiría un pH aprox. de 2 ; en estas condiciones la solución adopta un color amarillo claro . Finalmente se adiciona 10% en volumen de acetona esto para mantener la estabilización del la solución por un tiempo mayor a fin de poder trabajar en la obtención del óxido de tungsteno; después de 40 minutos de iniciado la gelación la solución se enturbia y empieza a solidificarse formando el xerogel.

Luego de 20 minutos de obtener la solución del ácido politungsténico se procedió a realizar el recubrimiento por inmersión (dip coating)sobre el substrato de superficie conductora de óxido de estaño, según el siguiente esquema:

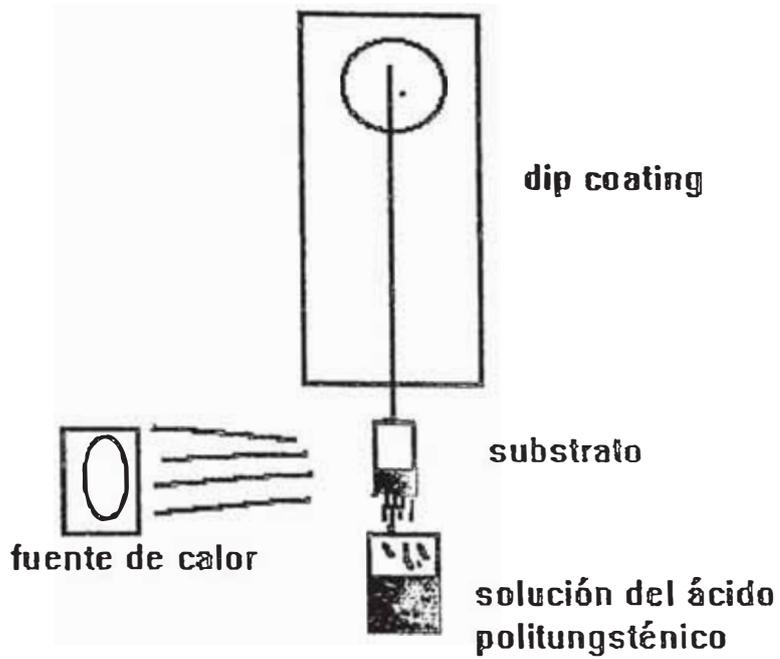


Fig 17. El recubrimiento por inmersión se realizó usando la técnica llamada “dip coating”.

El proceso de la técnica de dip coating se muestra esquemáticamente en la fig. 18 y ella comprende cinco pasos : Inmersión , inicio de ascenso , depósito , drenaje y evaporación del solvente .

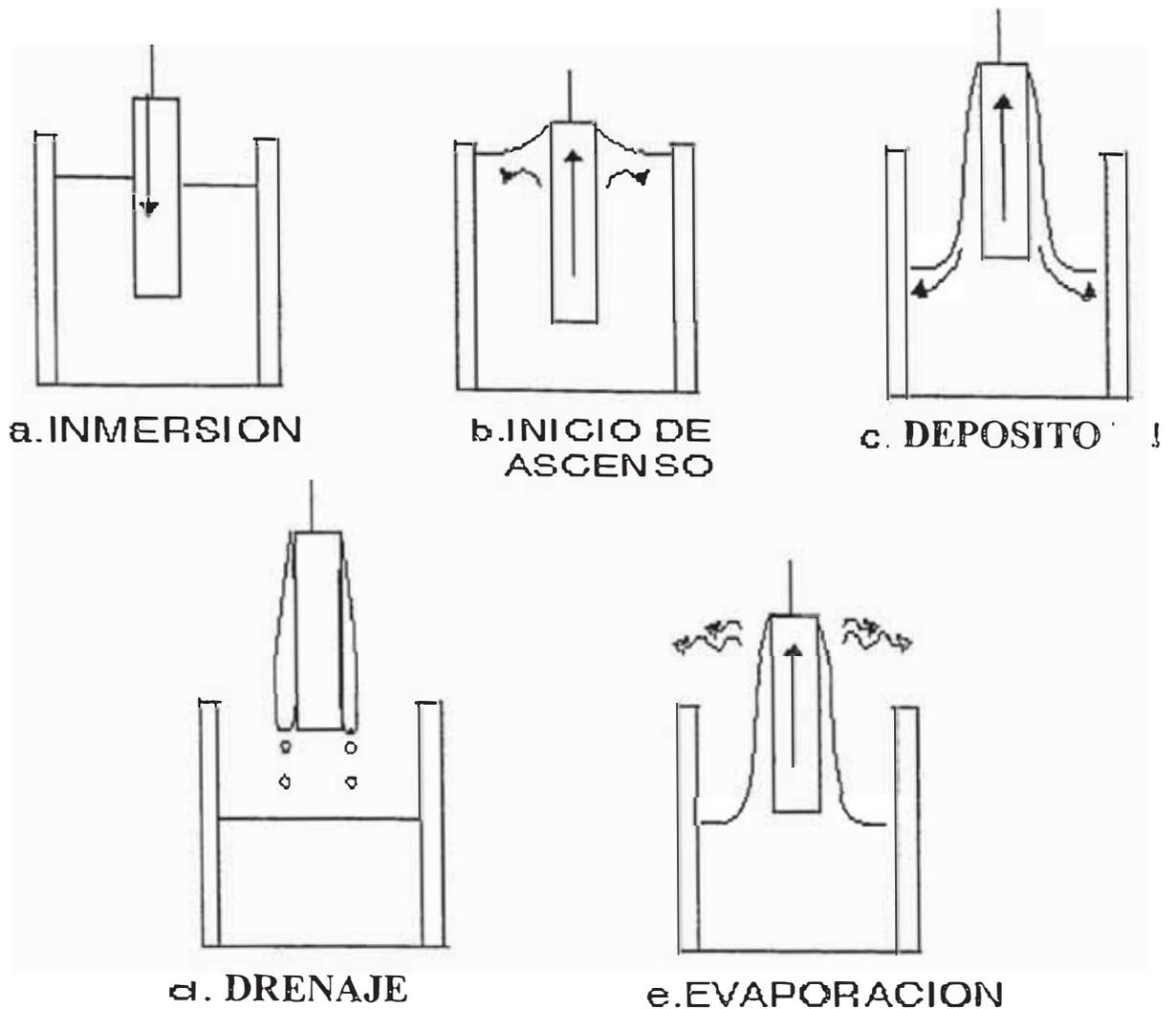


Fig 18. Recubrimiento por la técnica denominada “dip- coating”

#### 4.1.2. Tratamiento Térmico

La inmersión se realizó inicialmente durante unos 5 minutos en forma continua y luego se realizó un secado en forma alternada con una corriente de aire caliente por unos 30 minutos aproximadamente hasta que el gel empiece a degradarse.

Posteriormente se realiza el tratamiento térmico a la película usando un horno eléctrico se realiza un calentamiento de  $25^{\circ}\text{C}$  a  $400^{\circ}\text{C}$ , en un tiempo aproximado de 30 min.

De esta manera se obtiene el óxido de tungsteno, que posteriormente es sometido a diversas pruebas para su caracterización (eléctrica, óptica y estructural).

## 4.2. Caracterización de las películas delgadas de óxido de tungsteno.

A las películas obtenidas de óxido de Tungsteno se les caracterizó de acuerdo a sus propiedades electroquímicas, ópticas y estructurales.

### 4.2.1. Electroquímica por Voltametría cíclica.

Las muestras de óxido de tungsteno fueron sujetas a un tratamiento electroquímico en una celda conteniendo como electrolito una solución de  $\text{LiClO}_4$  (0,1M) en carbonato de polipropileno.

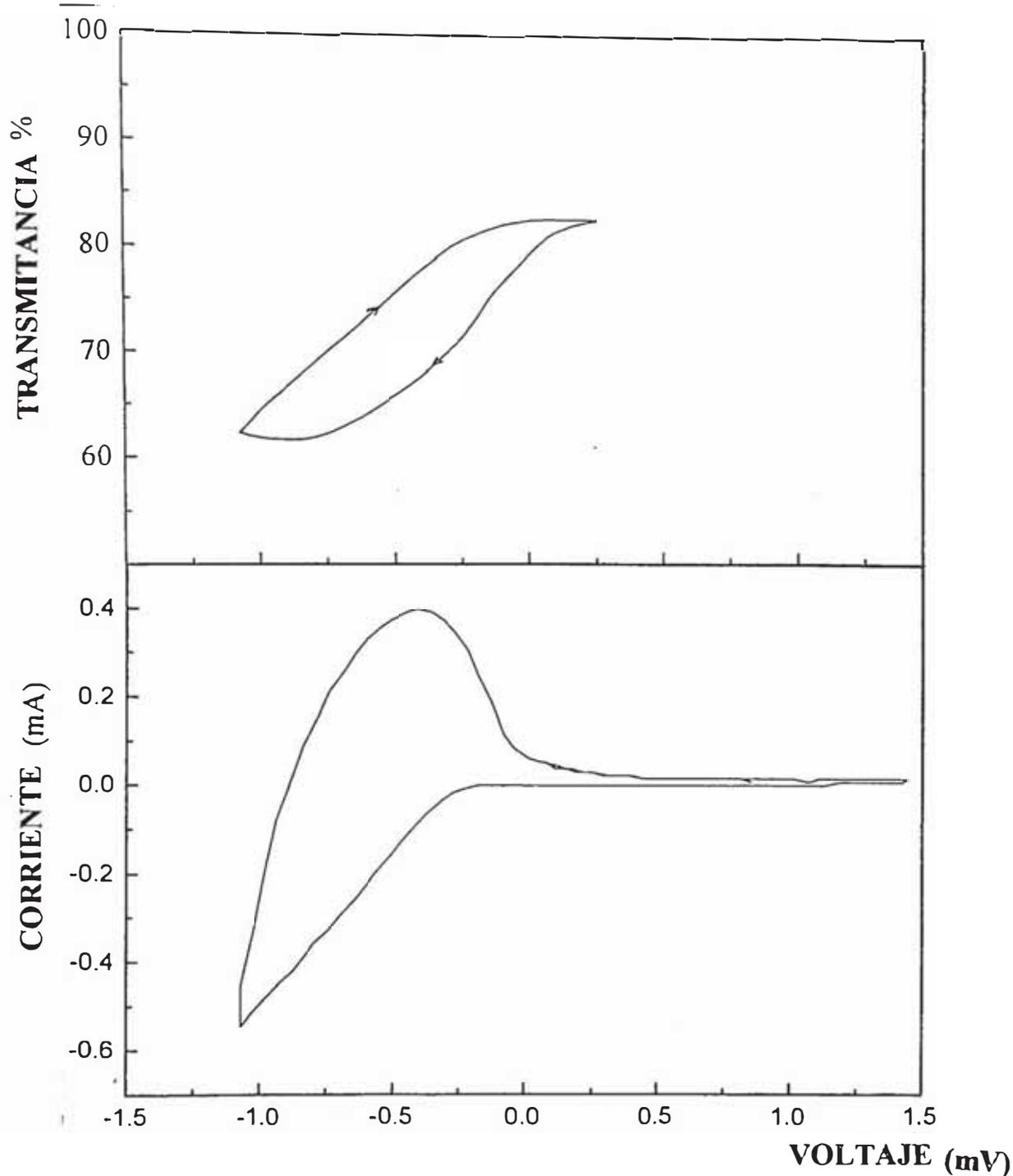


Fig. 19. voltametría con transmitancia insitu

Se usó un sistema de tres electrodos , usando como electrodo de referencia el de Calomel (ECS) y Pt como contraelectrodo.

La figura 19 , nos muestra la voltametría cíclica en el cual los picos anódicos no están bien definidos ; se empleó un barrido de potencial de 10 mV/s. Se puede observar de la figura (en la parte inferior) que se hace un barrido desde un potencial negativo hasta un potencial positivo , observándose un pico anódico amplio cerca de -0.5V el cual se correlaciona con las medidas *in-situ*.

La figura en la parte superior nos muestra la medida *in-situ* , usando una fuente de luz de  $\lambda = 630 \text{ nm}$  ; se observa que el coloramiento se produce durante la reacción catódica y el decoloramiento durante la reacción anódica .

#### **4.2.2. Óptica : Electrochromismo.**

Para el estudio de las propiedades ópticas se realizaron pruebas para poder ver el crecimiento de la película a diferentes tiempos de depósito ; se hicieron las medidas espectrales de la película tanto en su estado coloreado y no coloreado, para ello se utilizó el espectrofotómetro Optometric RS -325.

Luego del tratamiento térmico se realizaron pruebas de transmitancia para muestras con diferentes tiempos de inmersión a una misma concentración de la solución. (ver fig. 20).

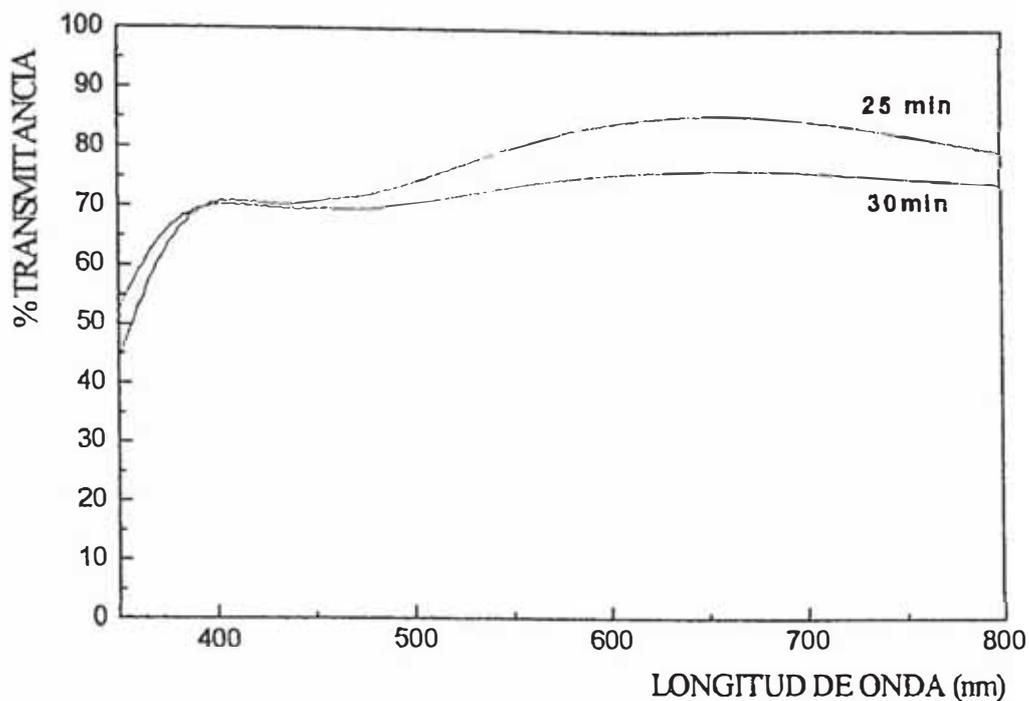


Fig. 20. Medidas de transmitancia de las películas obtenidas.

Tabla 7.

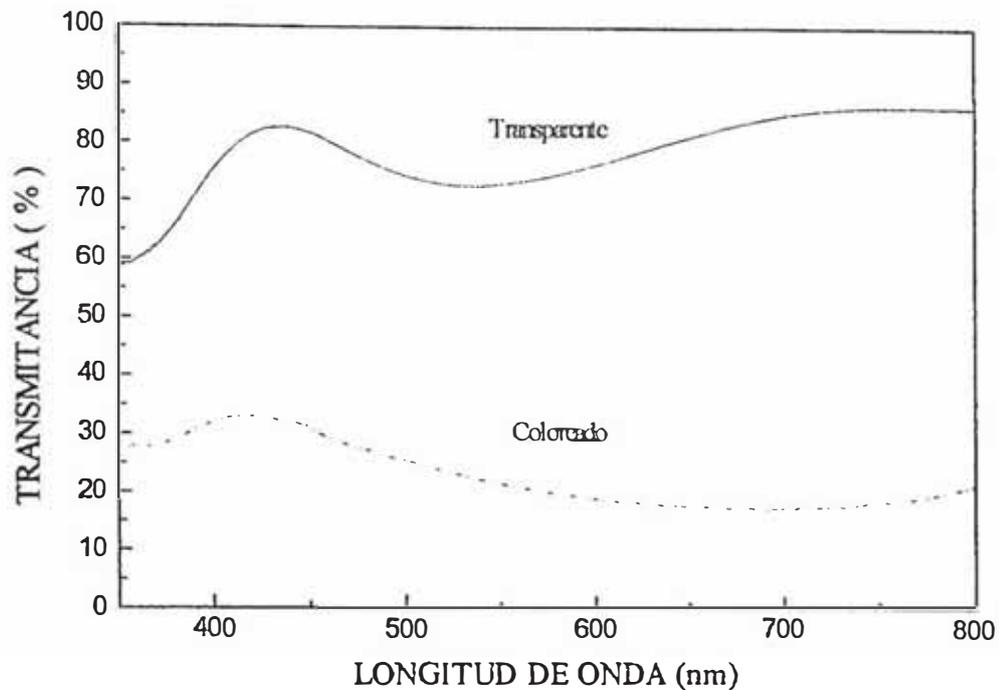
PELÍCULA	CONCENTRACIÓN	TIEMPO (MIN)
VW 2	0,2 M	25
VW3	0,2 M	30

Los gráficos de transmitancia de las películas se realizaron de acuerdo a las condiciones de la tabla 7 observándose lo siguiente:

Trabajando con un tiempo de inmersión mayor se nota una disminución de la transmitancia lo que estaría indicando que la película es más gruesa

Para el caso de un tiempo de inmersión de 25 minutos se observa que el porcentaje de transmitancia es de un 85% a una longitud de onda de unos 650 nm , para el caso de una película con un tiempo de inmersión de 30 minutos tiene un porcentaje de transmitancia de 75 % a la misma longitud de onda.

Se realizaron pruebas ópticas para el estudio del electrocromismo usando el espectrofotómetro ,estas medidas se hicieron en el momento que la película colorea,que es cuando ocurre la inserción del catión y cuando la película se decolora. (ver fig. 21)



.(ver.

Fig. 21. Transmitancia espectral de la película de óxido de tungsteno.

La transmitancia espectral fue medida en un rango espectral de 450 a 800 nm , luego que la película es sometida a unos 15 ciclos voltamétricos , se observa que para 630nm hay un contraste óptico de ~50 % esto indica que hay un incremento progresivo del comportamiento electrocromico, también se observó que luego de unos 20 ciclos voltamétricos aparecen signos de degradación en la película , incrementándose esta degradación a medida que la película es sometida a más ciclos voltamétricos , aún no se ha determinado que ocurre , pero se presume que es un problema de adherencia del recubrimiento sobre el substrato . Actualmente se esta trabajando en ello para obtener películas que tengan una mayor durabilidad.

### **4.2.3. Estructura.**

Se realizaron pruebas estructurales usando dos técnicas :

- a. Difracción de Rayos X (RX).
- b. Transmisión Infrarroja (IR).

#### **4.2.3.1. Difracción de Rayos X (RX).**

Los resultados iniciales de la película de tungsteno nos indicaron que esta tenía una estructura amorfa o eventualmente nano cristalina , debido a que no se observó ningún pico en el difractograma .

Es por ello que se realizó un procedimiento diferente para establecer la característica estructural que eventualmente la película adoptaría , Se tomaron porciones de 3 - 4 mg del ácido politungsténico (gel) y se procedió a someterlo a un tratamiento térmico de 500 °C . Luego de unas 3 horas de realizar el tratamiento térmico se obtuvo un polvo formado por estructuras cristalizadas , estos se compactaron en pastillas y se les sometió al análisis de difracción por rayos X

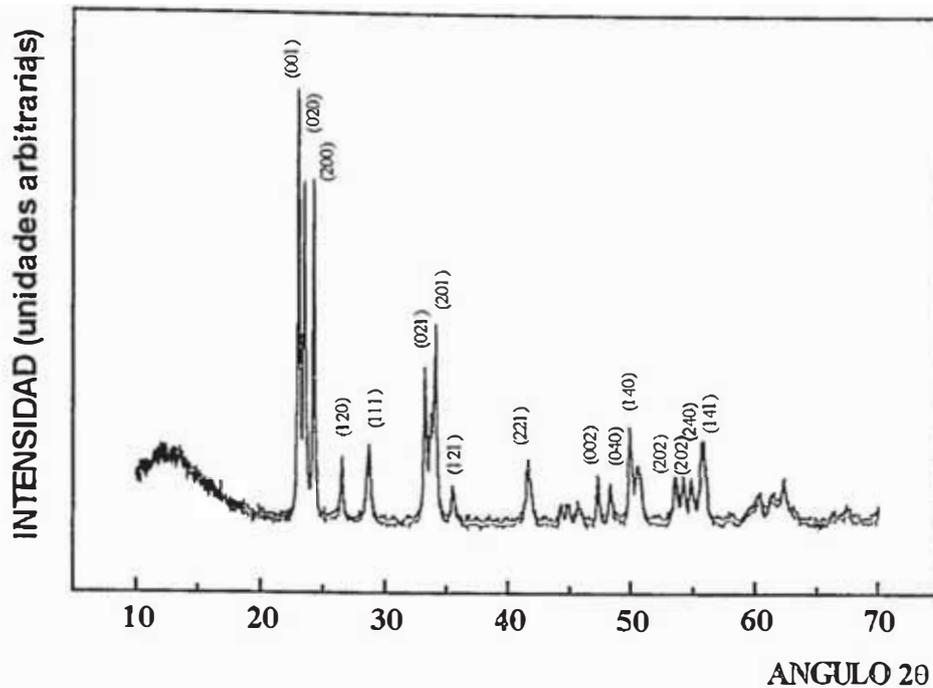


Fig 22. Difracción de Rx del óxido de Tungsteno.

La fig 22. muestra el difractograma obtenido según las condiciones descritas anteriormente. Los picos coinciden con el patrón de difracción del  $WO_3$  monoclinicos según datos de ASTM<sup>(20)</sup>.

La tabla 8. Muestra los ángulos de Bragg y sus respectivos planos cristalográficos:

Tabla 8.

2θ	Planos cristalográficos
23.1	001
23.7	020
24.3	200
33.3	021
34.1	201

Este resultado coincide con la estructura del  $\text{WO}_3$  obtenido en el trabajo presentado por Arakaki<sup>(1)</sup>.

#### 4.2.3.2. Transmisión Infrarroja (IR).

Se realizaron pruebas de IR a los cristales obtenidos por intermedio de tratamientos térmicos del ácido politungsténico, a temperaturas de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  y  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante una hora para el primer caso y del tres horas para el segundo. En la Fig 17 (a) se muestra los resultados de la muestra tratada a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , en donde se observa una banda ancha en la región de  $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  y otra mas aguda en la región de  $1500\text{ -}1650\text{ cm}^{-1}$ . Estos picos son atribuibles a los modos de absorción del agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) molecular dentro de la estructura del óxido

También se representa una banda en  $930\text{ cm}^{-1}$  y en la región entre  $530\text{ -}800\text{ cm}^{-1}$  se nota la superposición de las bandas centradas aproximadamente en  $650$  y  $670\text{ cm}^{-1}$ .

El espectro inferior Fig 17(b) corresponde a la muestra tratada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y se observan solo picos en la región de  $500\text{ -}1000\text{ cm}^{-1}$ ; estos están superpuestos y centrados aproximadamente en  $750\text{ cm}^{-1}$  y  $810\text{ cm}^{-1}$ , los cuales son atribuibles a los modos de vibración de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Estos resultados se pueden interpretar a partir de los trabajos de Burdis, Chemssedine y Taylor<sup>(4, 5, 24)</sup>. En efecto, el pico en  $930\text{ cm}^{-1}$  en la muestra tratada térmicamente a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  es atribuible a los enlaces terminales de  $\text{W}=\text{O}$  producto de los oxígenos producidos por la incorporación de  $\text{H}_2\text{O}$  en la estructura octaédrica del óxido de tungsteno. Este pico no se observa en la muestra tratada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  confirmando de esta manera la eliminación de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  a este nivel de temperatura.

La banda en la región entre 530- 800  $\text{cm}^{-1}$  ; atribuible a las vibraciones W-O-W ,se corre hacia regiones de frecuencias mayores en las muestras tratadas a 500 °C ( Fig 17(b)) , observándose además que el desdoblamiento de la banda en dos picos es más pronunciado para este último caso; este resultado se podría interpretar como que existe una ligera distorsión de la unidad básica octaédrica del  $\text{WO}_3$  en las muestras tratadas a 150 °C , debido a la incorporación de  $\text{H}_2\text{O}$  indicando que a este nivel el tratamiento térmico no es suficiente para producir la deshidratación completa de la muestra. De estos resultados se desprende que la estructura del xerogel constituye esencialmente una estructura  $\text{WO}_3$  (cuasi monoclinica ) hidratada en donde los niveles de deshidratación son determinados por la temperatura del tratamiento térmico .

La estructura compacta como película delgada va adoptando la estructuras  $\text{WO}_3$  monoclinica a medida que aumentan las medidas de deshidratación de la muestra.

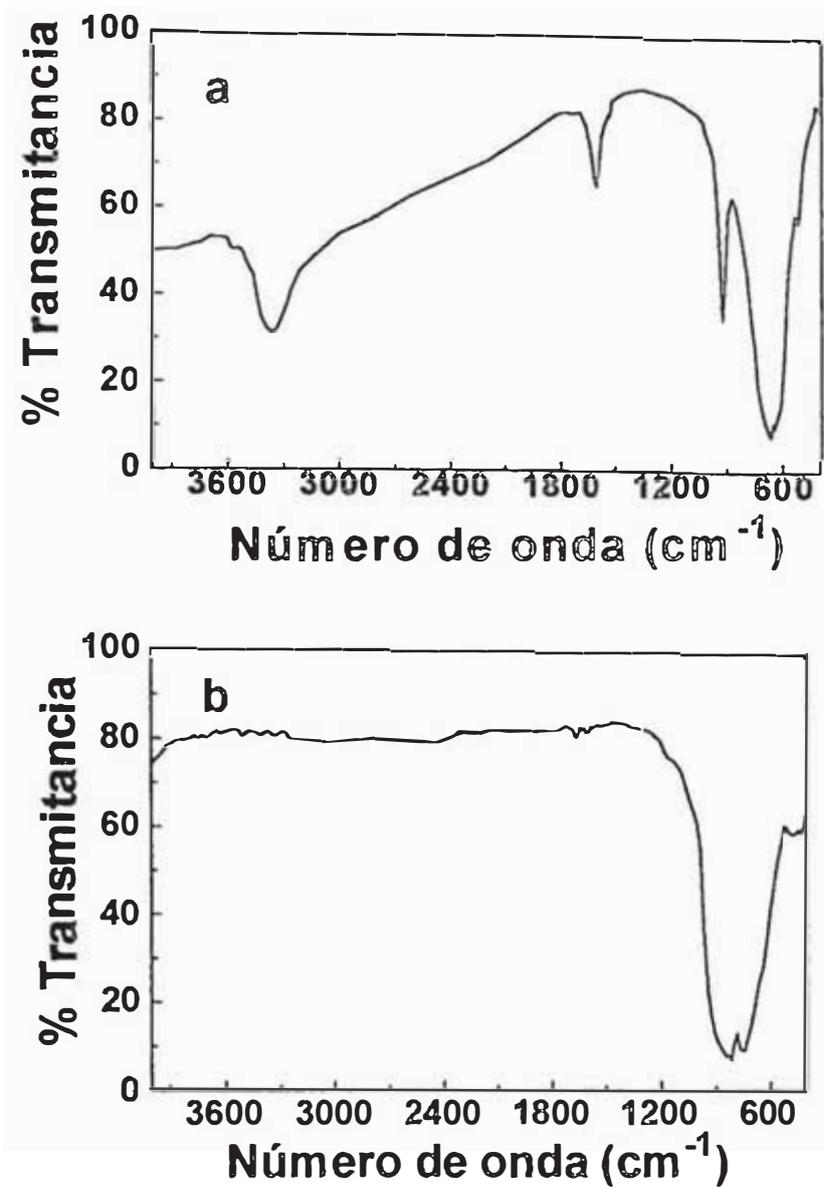


Fig 23. Transmitancia Infrarroja de (a) Xerogel obtenido con un tratamiento térmico de 150 °C luego de 1 hora. (b) Oxido de tungsteno , obtenido a 500°C luego de 3 horas.

## CAPITULO V

### 5. DISCUSIÓN.

Esta discusión estará básicamente centrada en dos aspectos importantes :

Estructura del óxido y su mecanismo de formación

#### 5.1 Estructura del óxido de tungsteno obtenido.

Se realizaron pruebas de rayos X a xerogeles del óxido de tungsteno a diferentes temperaturas observándose que se encuentran fases distintas respecto a su estructura . Se pudieron identificar picos característicos de la estructura hexagonal de acuerdo a la tabla 8. .

Siendo los picos más intensos (y planos correspondientes ) los siguientes

Tabla 8. Estructura hexagonal

$2\theta$	Planos cristalográficos
13.9	100
28.13	200
22.7	001
24.2	110
36.2	201

En la figura 24. observamos que a una temperatura de 200°C se encuentra una mezcla de ambas fases , predominando la estructura hexagonal , luego de un posterior calentamiento a 400 °C notamos que la fase hexagonal empieza a desaparecer hasta que a un calentamiento de 500°C se observa que la única fase que se tiene es la estructura monoclinica , pudiéndose identificar todos los picos de esta fase

De esto se puede decir que la fase hexagonal se encuentra cuando el óxido de tungsteno esta hidratado , esto va de acuerdo con los resultados de los espectros de radiación infrarroja que se tomaron, en donde se notó que se encontraba al óxido de tungsteno en forma hidratada a temperatura mayor de 100°C .

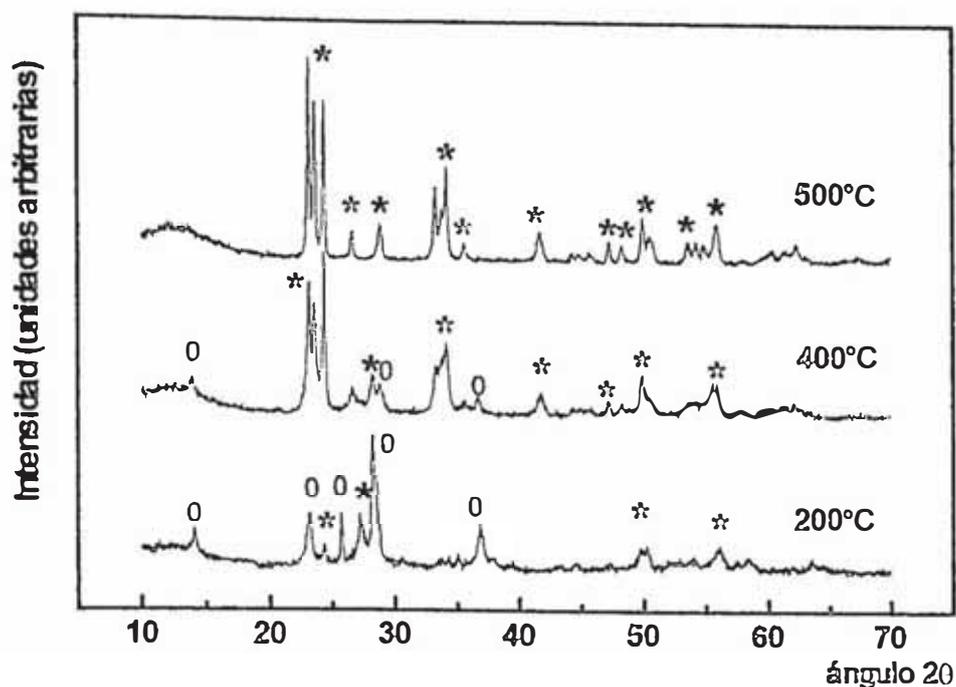
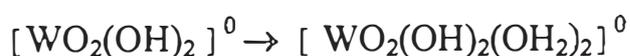
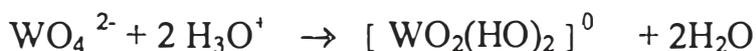


Fig.24. Difractogramas del xerogel de  $WO_3$  a diferentes temperaturas.

\* estructura monoclinica.  
o estructura hexagonal

## 5.2. Mecanismo para la obtención del oxido.

La siguiente ecuación resume globalmente el mecanismo para la formación del  $[WO_2(OH)_2(OH_2)_2]^0$  :

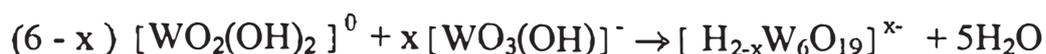
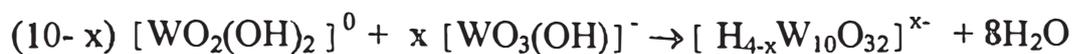


Aquí el cambio del número de coordinación de 4(tetraedral) a 6 (octaedral) es debido a la alta carga parcial del átomo de tungsteno(  $\delta(W) = + 0.64$  ) . La adición de ligandos nucleófilos puede ocurrir a través de dos vías

i. La especie tetraedral es acidificada :



la adición y condensación de este precursor para ser un isopolianión:



ii. Si  $x=0$  las moléculas de agua pueden entrar dentro de la coordinación de la esfera. Como la hidrólisis parcial del Tungsteno es seis ( $h=6$ ), y como el precursor tiene dos oxo ligandos, las dos moléculas de agua pueden ser adicionadas en una transposición relativa del enlace corto  $\text{W}=\text{O}$ . En este caso la condensación ocurre solamente a través de la oxolación.



Precursor	$x$	$\delta(\text{O})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{W})$	pK
$[\text{WO}_4]^{2-}$	2.055	-0.57	-	+0.27	-
$[\text{HWO}_4]^-$	2.439	-0.42	-0.25	+0.50	3.50
$[\text{H}_2\text{WO}_4]^\ominus$	2.701	-0.31	-0.01	+0.64	4.60

Tabla 9. Variación de la carga parcial con protonación de precursor inorgánico tetraédrico.

La solución obtenida de la resina tiene un pH alrededor de 2, a este pH pueden ser condensadas muchas especies.

Se realizaron polarogramas de una dilución 0,05M de  $\text{WO}_3^{(5)}$ , y se sometieron a un barrido de voltaje, según se muestra en la fig.25a. Se puede notar cinco puntos catódicos a -0,18 V, -0,29 V, -0,33V, -0,055V y -0,62 V. Luego de 24 horas se observa una evolución (fig. 25 b). Los primeros dos puntos A y B decrecen sus intensidades mientras que la del tercer punto C se incrementa y la intensidad de los otros dos puntos decrece. La diferencia de intensidades cuando son sometidas al barrido de potencial demuestra que se tiene una mezcla de tres diferentes especies correspondientes a los puntos A, B y C,D,E.

Comparando estos resultados con las publicaciones se puede sugerir que:

- Los dos primeros puntos A y B en -0,18 v y -0,29 V es el doblete del anión Decatungstato que mostró (Boyer)<sup>(5)</sup>

- Los dos últimos puntos D y E , en -0,55 V y -0,62 es el doblete del  $\psi$  metatungstato (Boyer)<sup>(5)</sup>

- Según Lemeru et. al.<sup>(18)</sup> el  $\psi$  metatungstato en medio ácido puede ser protonado dando como resultado especies llamadas  $\psi'$  metatungstato; estas especies pueden ser reducidas a un voltaje menos negativo que el voltaje del  $\psi$  metatungstato .Esto podría corresponder al punto C en - 0,33 V cuya intensidad se incrementa al mismo tiempo que la intensidad de los puntos D y E decrecen.

De esto se puede determinar que tenemos una mezcla de tres diferentes especies condensadas, es decir el ácido Decatúngstico ,  $\psi$  metatungstato y  $\psi'$  metatungstato. Según Lemeur<sup>(18)</sup> hay un equilibrio entre las especies :

$\text{Deca} \rightleftharpoons \psi \rightleftharpoons \psi'$  ; este equilibrio depende de muchos parámetros como pH , concentración del tungsteno, naturaleza del solvente , temperatura ,etc.

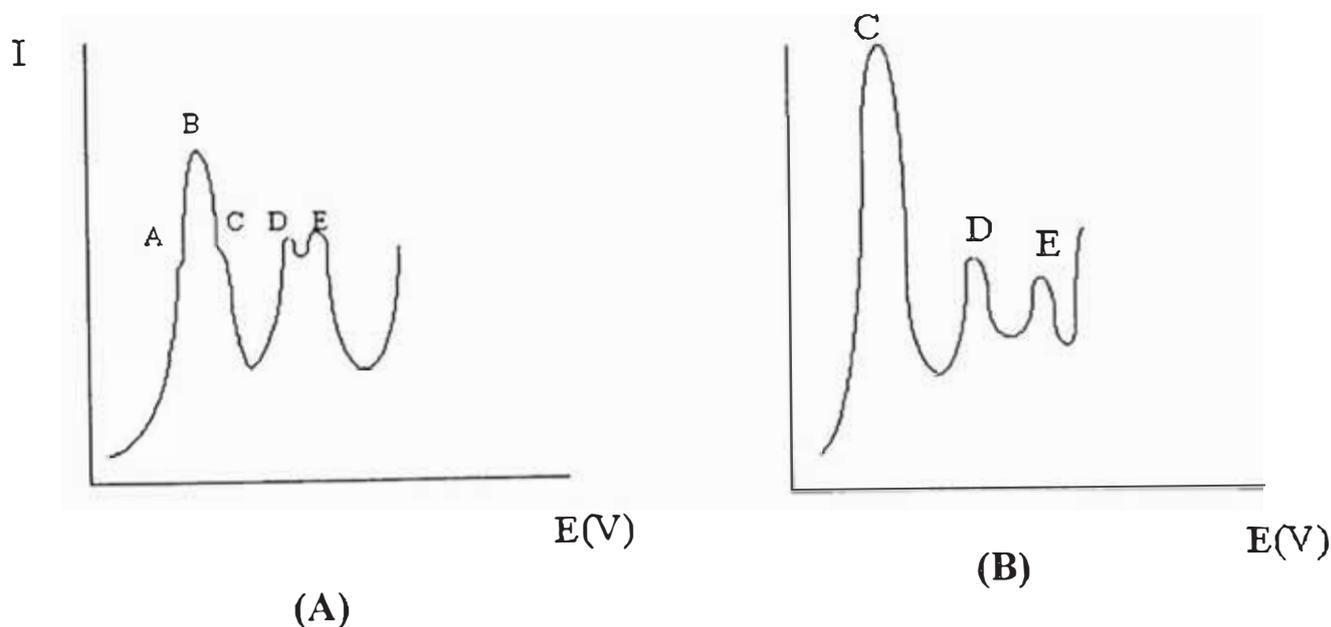
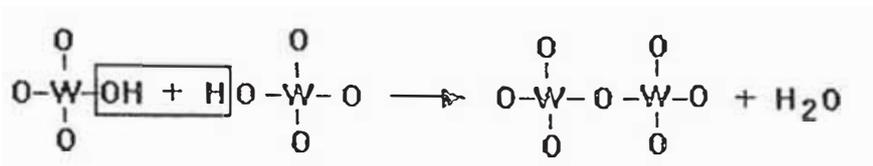


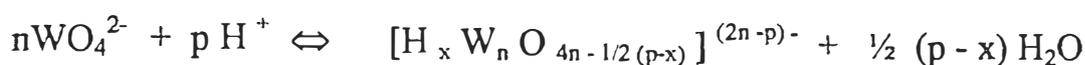
Fig. 24 . Polarograma de tungstato (0.05M).

A) después de  $\frac{1}{2}$  hora del intercambio iónico ; B) después de 24 horas del intercambio iónico.

La polimerización de los iones tungstatos por acidificación ocurren a través de un proceso de policondensación con una molécula de agua removida dando lugar a la formación de un puente oxo ;es un mecanismo de Oxolación



Esto puede ser descrito por la siguiente reacción general



La naturaleza de la condensación depende de los radios de p y n .Se tienen tres diferentes especies obtenidas cuando ocurre la acidificación a través de la resina de intercambio iónico.

- El ácido decatungstico  $\text{H}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$  su estructura es similar a la estructura del  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NH}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$  sal descrita por Fuchs.

- El  $\psi$  metatungstato que se presume corresponde a una especie hexacondensada  $(\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21})^{3-}$  <sup>(5)</sup>

- El  $\psi'$  metatungstato el grado de condensación aun es materia de discusiones de acuerdo a la literatura esto puede corresponder a  $n = 6$  ,  $n=12$  y también para  $n =24$  <sup>(5)</sup>.

Estas tres especies se encuentran en equilibrio, el  $\psi$  metatungstato es el intermediario entre estas especies y es obtenida solamente alrededor de un pH 2:



Se realizaron estudios de la estructura de las especies coloidales, éstas aun no se conocen pero se asume que los polianiones de tungsteno están basadas en el grupo  $\text{WO}_{13}$  donde los tres octaedros de  $\text{WO}_6$  están en cada esquina , esta hipótesis se sustenta en los experimentos de E. S. R y raman <sup>(5),(18)</sup>.

Los parámetros g determinados por e. s. r tienen resultados similares que los de Keggin que son del tipo ácido metatúngstico  $(H_2W_{12}O_{40})^{7-}$  donde las tres unidades de  $W_3O_{13}$  están ligados por las esquinas .

Según Képert <sup>(19)</sup> se asume que en la acidificación un protón se adiciona dentro del tungstato tetraedral anión  $WO_4^{-2}$  ; esta adición debilita el enlace de los oxígenos con el tungsteno , seguido por una estructura octaedral que esta formada por la coordinación de dos moléculas de agua .

Las especies octaedrales formadas pueden cambiar en un segundo paso. Una de las moléculas de agua coordinadas con el tungstato tetraedral principal pueden originar la expansión de la forma octaedral, originando la formación del intermediario grupo  $W_2O_{10}$ .

En un tercer paso el tetraedro  $WO_4$  puede adicionarse rápidamente dentro del ditungstato de cuatro formas posibles : lineal, oblicuo, ángulo recto o como un grupo tritungstato compacto.

Entre estas cuatro posibilidades ,una es el grupo tritungstato compacto  $W_3O_{13}$ , de la misma forma los otros tres son varios grupos tritungstatos  $W_3O_{14}$ .

Se sabe por las publicaciones ,que todas tienen dos moléculas de agua y luego esto puede asegurar la rapidez de la propagación de la policondensación formándose inicialmente un monotungstato luego un ditungstato, tritungstato así sucesivamente hasta tener altas unidades de polímeros.

## CAPITULO VI.

### 6. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.

#### 6.1 Conclusiones.

En el presente trabajo se llegaron a las siguientes conclusiones:

- Se ha preparado películas delgadas de óxido de tungsteno vía el proceso sol-gel a partir de un precursor acuoso de ácido politungsténico encontrándose las condiciones óptimas de fabricación: concentración de la solución de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  0,2M, tratamiento térmico a 400 °C. Estas películas mostraron propiedades electrocrómicas similares a películas obtenidas del mismo material usando otras técnicas, como el rociado pirolítico; sin embargo estas películas aún no presentan una buena durabilidad probablemente debido a problemas de adherencia.
- Se ha caracterizado las películas obtenidas mediante técnicas estructurales, electroquímicas y ópticas. Por los datos electroquímicos y ópticos el material preparado presenta buena propiedad electrocrómica: una variación de transmitancia de 50% para un a longitud de onda de 650 nm aplicando un potencial de 10 mV/s; de la caracterización estructural las pruebas de rayos X nos muestran una estructura amorfa o eventualmente nanocristalina. Al someterlas a un tratamiento térmico mayor se determinó una estructura cristalina del tipo monoclinico; sometiendo los xerogeles a diferentes temperaturas nos muestran que existe un cambio de fase en su estructura de tipo hexagonal a una de tipo monoclinico; de las pruebas de transmitancia infrarroja se concluyó que es necesario someter a un tratamiento térmico fuerte de 500 °C para poder secar completamente al óxido ya que a los 400 °C aún tiene agua.

## **6.2.Sugerencias.**

- Realizar pruebas como sensores de gas de las películas, están pueden estar adheridas sobre un substrato de Alúmina.
- Obtener películas por el método orgánico de sol-gel (uso de alcóxidos) y realizar comparaciones con respecto a las películas obtenidas.
- Realizar pruebas de dopaje esto para poder mejorar sus propiedades ópticas y electroquímicas.

## CAPITULO VII.

### 7. REFERENCIAS.

1. **Arakaki** , J. Reyes ; M. Horn and W. Estrada. Solar Energy Materials and Solar Cells ,(1995) (pag. 37- 33).
2. **Antonik .M.** ,Schneider.J. ,Wittman .E. L. ; Microestructural Effects in  $WO_3$  gas-sensing films. ; Thin Solid Films (1995) vol. 256 (pag.247-252).
3. **Brinker C. J.**and G.W.Scherer . Sol Gel Science , Academic Press, London (1990).
4. **Burdis M.** and J. Siddle, (SPIE Opt. Engr. Press, Bellingham, USA ).  
vol . 225/371 (1994)
5. **Chemseedine A.** , M. Henry and J. Livage, Revue de Chimie Minérale, T21 , (pag. 487)(1984).
6. **Cañote P.** ;Caracterizacion Estructural y Estructural y Electro cromica del  $V_2O_5$  Obtenido por Rociado Piro lítico ; Tesis de Licenciatura; especialidad de Fisica ,Facultad de Ciencias ;Universidad Nacional de Ingenieria , Lima . Perú 1995.(pag 12)
7. **Estrada W.**; Electrochromic DC Sputtered Nickel-Oxide-Based Films:Optical, Structural and Electrochemical Characterization ; Ph D Thesis .Facultad de Ciencias; Universidad Nacional de Ingenieria, Lima ,Perú (1990)(pag 33-64).
8. **Faughnan B.W.** and Crandall R.S. ; in Topics in Appl.Phys . de. Pankove J.L. (Springer, Berlin 1980) .Vol. 40 (pag 181).
9. **Flory P.J.** ; Principles of Polymer Chemistry; Cornell Univ. Press,Ithaca, N.Y. 1953. (pag 283).

- 10. Goldener** and Hass .; In Large Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control ; Eds. Lampert CM and Granqvist CG (SPIE Opt. Engr. Press, Bellingham), (USA 1990).(pag 4)
- 11. Gomez M**; Estudio Electrocrómico Estructural y Morfológico de las Películas Delgadas de Oxido de Niquel preparadas por la Técnica de rociado pirolítico . Tesis de Licenciatura, especialidad de Química, Facultad de Ciencias; Universidad Nacional de Ingeniería , Lima , Peru . (1995).(pag10,15)
- 12. Granqvist C.G.**, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier Science,(1995)(pag 45 ,45,47).
- 13. Granqvist C.G.** , Electrochromic Materials: Microestructure , Electronic Bands and Optical Proprieties.; Applied Physics (1993) . Vol A57 (pag. 3-12).
- 14. Granqvist C.G.**; Electrochromic Tungsten Oxide Based Thin Films : Physics, Chemistry, and Technology.; (1993) Academic Press.(pag 12-15)
- 15. Granqvist C.G.** (1987 II), in Physics of Non - Conventional Energy Sources and Materiales Science for Energy . Eds. Furlan . Window Industria ,(World Scientific , Singapore . August 1987)(pag 68,77).
- 16. Hobart Willard** . Merrit . j , Dean f ,Settle. Métodos Instrumentales de análisis, Grupo Editorial Iberoamerica (1988).( cap. 5,13, 11).
- 17. Isidorsson J.**; Electrochromism and Valence -State Changes in Li - Intercalated Tin Oxide Films; Licentiate Thesis (1996). UPPSALA University Sweden.( pag. 12-13)
- 19. Livage J. M. Henry** and C. Sanchez , Sol Gel Chemistry of Transition Metal Oxides ; in Prog. Solid.St. Chem., Vol. 18, (pag.259). Pergamon Press Plenum, Great Britain (1988)
- 20. Normas ASTM** tarjeta 5-0363 WO<sub>3</sub>
- 21. Orel B.** , M .Macek, and F.Svegl, Thin Solid Films, (1994)(pag 246, 131) ).

**22. Tablas de difracción Rx : Powder Diffraction Files**, Copyright 1992  
JCPDS- Internacional Centre for Difracción Data. N°33-1387 WO<sub>3</sub>.

**23. Pope M. T.** ; Heteropoly and Isopoly Oxometalates ; Springer Verlag  
Berlin, Heidelberg , (1983).( pag. 48-54).

**24. Richardson.E.**; Some Studies on Tungstenic Acid prepared by Ion  
Exchange.; Journal Inorganic Nuclear Chemical . vol. 12(1959)(pag 79-  
83). Great Britain

**25. Taylor T. A. And H.H. Patterson** , The Early Transition Metals. Appl.  
Spectroscopy , Vol .48 ,N°6, (1994).(pag 90 -97)