

# Preparación de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> con nanopartículas de Au

Karla Serrano<sup>a</sup>, Idalia Gómez<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Laboratorio de Materiales I, Edificio CELAES, Av. Universidad s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L.

\*E-mail: idaliagomezmx@yahoo.com.mx

## Resumen

Este trabajo tiene como propósito principal el estudio de la preparación de nanopartículas de oro sobre películas delgadas de TiO<sub>2</sub> soportadas en vidrio mediante dos técnicas: rocío pirolítico y sol-gel. Para tal efecto se estudiará la estabilidad y homogeneidad de las películas delgadas así como la formación de nanoestructuras de Au sobre la matriz de TiO<sub>2</sub>.

**Palabras clave:** películas delgadas de TiO<sub>2</sub>, nanopartículas de Au, sol-gel, rocío pirolítico

## 1. Introducción

El TiO<sub>2</sub> es un semiconductor y el más popular fotocatalizador por presentar excelentes propiedades ópticas, eléctricas, bajo costo, no tóxico, entre otras [1]. Es conocido como un eficiente fotocatalizador que se activa con radiación UV y degrada contaminantes orgánicos hasta convertirlos en sustancias tales como CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O [2]. El TiO<sub>2</sub> existe en tres diferentes arreglos cristalográficos: anatasa, rutilo y brookita. Se ha encontrado que la reactividad fotocatalítica de las películas de TiO<sub>2</sub> es sensible a la fase y microestructura cristalográfica. Mechiakh et al. [3] encontraron que al dar un tratamiento térmico a 350 °C la fase presente es la anatasa, y a 400 °C se obtiene rutilo, mientras que al tratar entre 400-450 °C se observa anatasa y brookita, esto es importante ya que las diferencias en estructuras cristalinas y morfología tienen efecto sobre la reactividad fotocatalítica de las películas de TiO<sub>2</sub> [4].

Ahora bien, las nanopartículas de oro se han estudiado ampliamente debido a sus propiedades que les permiten utilizarse en nanoelectrónicos y semiconductores. Sin embargo, todas estas aplicaciones requieren nanopartículas con una forma y tamaño definido [5-7].

Las nanopartículas de oro presentan absorción óptica a unas longitudes de onda muy específicas, en función de su tamaño y forma; típicamente, la banda de absorción de plasmones es alrededor de 520 nm.

Ilanit Doron-Mor et al. [8] encontraron que al aumentar el grosor de películas ultradelgadas de oro aumentaba la homogeneidad de las mismas.

Cai et al. [9] obtuvieron películas delgadas de TiO<sub>2</sub> modificadas superficialmente con micro red de Au y Ag y encontraron que éstas presentaron mayor actividad fotocatalítica que las películas de TiO<sub>2</sub> puro, siendo mejores las de Au que las de Ag.

En la literatura se han reportado varios métodos para la deposición de nanopartículas de oro, siendo el sustrato más utilizado el vidrio. Entre ellos se

encuentran sol-gel, inmersión, precipitación in situ, técnica de Langmuir-Blodgett, ensamblaje capa por capa, deposición química de vapor asistida por aerosol y rocío pirolítico [10-13].

En este trabajo se muestran los resultados del desarrollo de nanopartículas de oro depositadas sobre películas delgadas de TiO<sub>2</sub> preparadas mediante rocío pirolítico y sol-gel. Una potencial aplicación de estas películas delgadas es la obtención de vidrios con propiedades auto-limpiantes.

## 2. Parte experimental

### Preparación de películas delgadas de TiO<sub>2</sub>:

Para la obtención del sol de TiO<sub>2</sub> se emplearon siguientes reactivos de: C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O (butanol) de J.T.Baker, TiO(BuO)<sub>4</sub> (butóxido de titanio) de Sigma-Aldrich y C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (2,4-Pentanodiona) de Sigma-Aldrich. El pH se ajustó con CH<sub>3</sub>COOH (ácido acético glacial) de CTR Scientific. Los sustratos se lavaron con CHCl<sub>2</sub> (tricloroetileno) de CTR Scientific y NaOH (hidróxido de sodio) de J.T.Baker.

Para la deposición de TiO<sub>2</sub> se utilizaron sustratos de vidrio, a los cuales se les dio un tratamiento de lavado con agua y jabón, se dejó secar para después sumergirlo en tricloroetileno caliente por 5 minutos, y luego en NaOH y se dejó secar. El TiO<sub>2</sub> se obtuvo por el método sol-gel partiendo del tetrabutóxido de titanio, TiO(BuO)<sub>4</sub> (42 mL) disuelto en butanol (13 mL) y agregando 2,4-Pentanodiona (25 mL), el pH se ajustó a nivel ácido con ácido acético glacial; en la solución se sumergió el sustrato previamente lavado durante 30 minutos (*Dip-coating*), se sacó a una velocidad de 0.3 mms<sup>-1</sup> para posteriormente ser tratado térmicamente a 500 °C en un horno eléctrico.

Se prepararon películas delgadas de TiO<sub>2</sub> de diferente número de capas (1-5 capas) y se calculó el espesor promedio de las mismas.

### Obtención de las nanopartículas de oro

Para obtener las nanopartículas de oro se utilizaron reactivos de: Au (polvo de oro, 99.9%) de Alfa Aesar, HCl (ácido clorhídrico concentrado) de Desarrollo de Especialidades Químicas, HNO<sub>3</sub> (ácido nítrico concentrado) de CTR Scientific y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O (citrato de sodio) de Desarrollo de Especialidades Químicas.

Se pesaron 0.4925 g de oro en polvo y se agregaron 4.0 mL de agua regia, se llevó a ebullición y se concentró a 0.75 mL. Se añadió agua destilada para diluir a 25 mL obteniendo una solución 100 mM de HAuCl<sub>4</sub>; por dilución se obtuvo HAuCl<sub>4</sub> 0.25 mM a partir del cual se prepararon las nanopartículas de oro. Para la obtención de las nanopartículas de oro se tomaron 50.0 mL de HAuCl<sub>4</sub> 0.25 mM y se calentó a ebullición e inmediatamente se agregó citrato de sodio. La cantidad de citrato de sodio añadida determinó el tamaño de las nanopartículas obtenidas.

#### *Deposición de nanopartículas de Au por rocío pirolítico*

Para la deposición de las nanopartículas de oro sobre películas delgadas de TiO<sub>2</sub> por rocío pirolítico se generó el aerosol de nanopartículas de oro con un nebulizador mecánico, posteriormente se trató a 500 °C por 1 h en un horno eléctrico.

#### *Deposición de nanopartículas de Au por sol-gel*

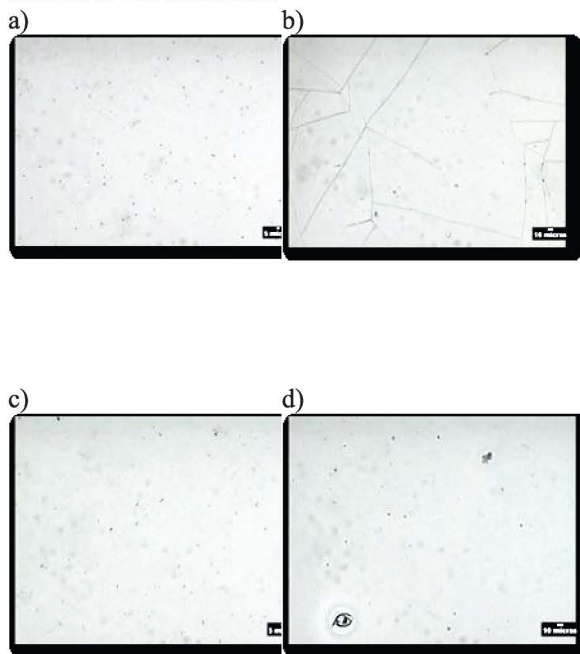
Por el método sol-gel, las nanopartículas fueron agregadas en la mezcla precursora de TiO<sub>2</sub>. El sustrato se sumergió durante 30 minutos (*Dip-coating*) y se sacó a una velocidad de 0.3 mms<sup>-1</sup> para posteriormente ser tratado térmicamente a 500 °C por 1 h en un horno eléctrico.

#### *Caracterización*

La caracterización de las películas obtenidas se llevó a cabo por diversas técnicas analíticas. Las propiedades estructurales de las películas se determinaron por medio de difracción de rayos X (XRD). Se utilizó un Difractómetro de Rayos X, Rigaku D-Max 2000, con radiación Cu-K $\alpha$  para obtener los patrones de difracción en modos estándar y ángulo rasante. Con el fin de obtener la E<sub>g</sub> de las películas, se realizaron espectros UV-Vis en un espectrofotómetro UV-Vis Lambda 12 de la marca Perkin Elmer. Las mediciones se hicieron desde 700 a 200 nm y la referencia utilizada para medir la transmitancia fue el vidrio. Para observar la presencia de grupos funcionales residuales se realizaron espectros IR con un equipo Perkin Elmer Paragon 1000PC. El análisis por microscopía óptica se realizó en un equipo Olympus BX60. Las imágenes de microscopía de fuerza atómica se obtuvieron con un equipo Quasnat Modelo Q-Scope 3500.

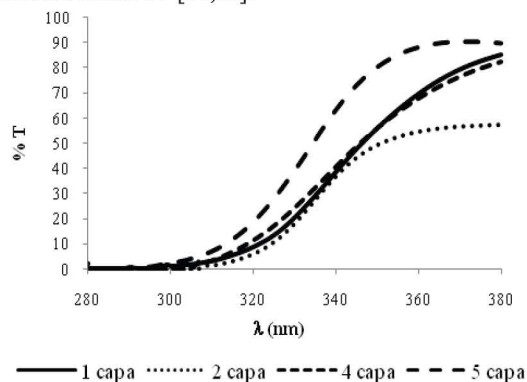
### 3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran las micrografías de las películas de TiO<sub>2</sub> con diferente número de capas aplicadas. Las películas presentan superficies uniformes, sin embargo en los sustratos con dos y más número de capas se observó la presencia de agrietamientos, lo cual se debe a las diferencias en expansión térmica sufridas por las muestras en los tratamientos térmicos, así como al espesor de la película ya que a mayor número de capas este tipo de defectos se veía aumentado.



**Figura 1.** Morfología de las películas de TiO<sub>2</sub> a) 1 capa (914 nm), b) 2 capas (223 nm), c) 4 capas (189 nm), d) 5 capas (581 nm)

En el espesor promedio no se aprecia un efecto de aumento de este en función del número de capas aplicado. Lo cual se debe principalmente a la heterogeneidad en el sistema de aplicación ya que la velocidad de deposición no fue totalmente controlada. Se realizó un análisis por Ultravioleta-Visible de las películas preparadas (Figura 2), cuyos espectros de transmitancia se utilizaron para determinar la energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>) y compararla con los valores reportados para el TiO<sub>2</sub> que se encuentran en un rango de 3.50 a 3.80 eV [14,15].



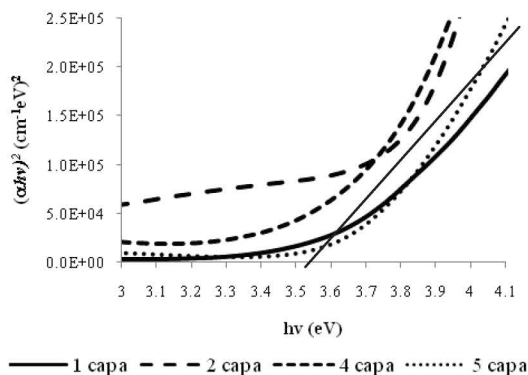
**Figura 2.** Espectro de transmitancia de las películas de TiO<sub>2</sub> con diferente número de capas aplicadas.

Para calcular la energía de banda prohibida de las películas obtenidas se evaluó el coeficiente de absorción de acuerdo a las Ecuaciones 1 y 2.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{\%T} \right) \quad (1)$$

$$(\alpha h\nu)^n = C(h\nu - E_g) \quad (2)$$

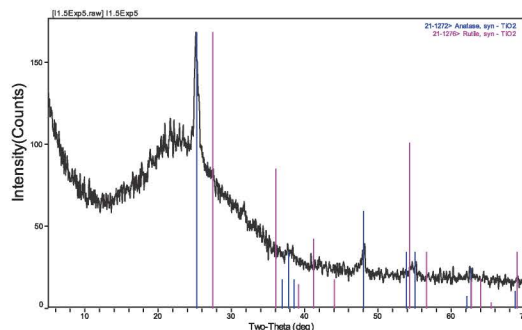
Donde n es 2 para un material con transición directa y 0.5 para una transición indirecta, C es una constante. La gráfica de  $(\alpha h\nu)^n$  vs Energía debe dar una línea recta que se extrapola al valor de cero de  $(\alpha h\nu)^n$  para obtener el valor de E<sub>g</sub>. En la Figura 3 se presentan las curvas de  $(\alpha h\nu)^n$  vs Energía de las películas de TiO<sub>2</sub> preparadas.



**Figura 3.** Curva  $(\alpha h\nu)^n$  vs Energía de las películas de TiO<sub>2</sub>.

Los valores obtenidos se encuentran entre 3.58-3.67 eV los cuales corresponden a los reportados para el TiO<sub>2</sub> que se encuentran en un rango de 3.50 a 3.80 eV [14,15].

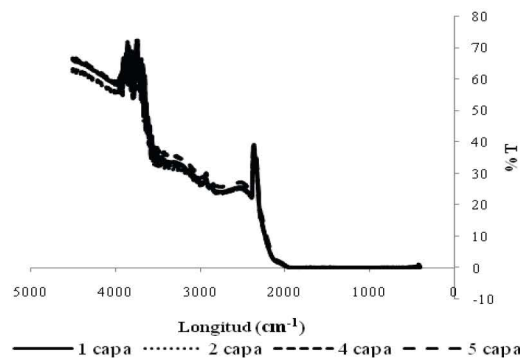
El sustrato preparado con 5 capas fue analizado por Difracción de rayos X con la técnica de haz rasante. En la Figura 4 se presenta el espectro de difracción de rayos X obtenido.



**Figura 4.** Patrón de difracción de rayos X de la película de 5 capas de TiO<sub>2</sub>.

En el espectro de difracción de rayos X se observa la correspondencia entre los picos característicos de reflexión para la fase anatasa con las reflexiones experimentales de las películas delgadas confirmando que éstas son de TiO<sub>2</sub> en fase anatasa.

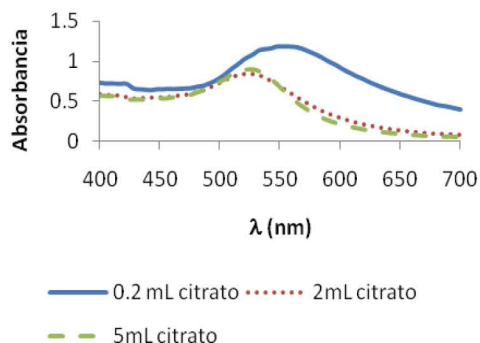
Se realizó un análisis FTIR para comprobar la ausencia de los grupos orgánicos del precursor de TiO<sub>2</sub>. La Figura 5 muestra el espectro FTIR de las películas con diferente número de capas de TiO<sub>2</sub>.



**Figura 5.** Espectro IR de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub>.

El aspecto de las soluciones de nanopartículas de Au preparadas a partir del HAuCl<sub>4</sub> añadiendo citrato de sodio fue de color rojizo, el cual es característico de soluciones coloidales de nanopartículas de Au con tamaños menores a los 25 nm. [16].

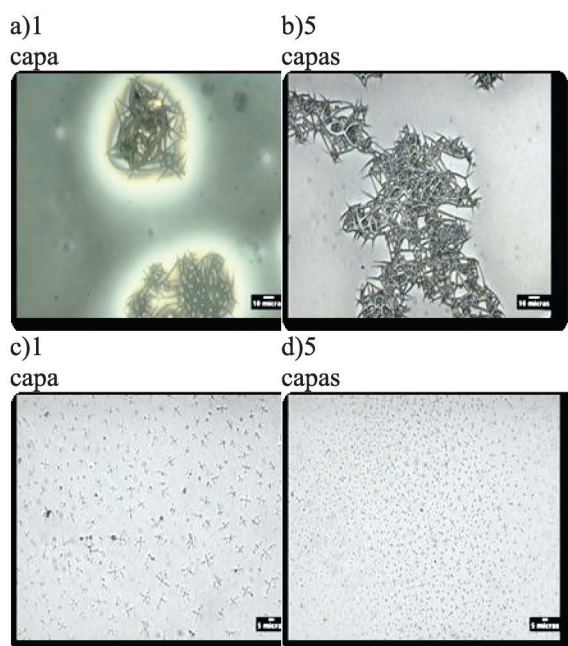
En la Figura 6 se presentan los espectros UV-Vis de soluciones preparadas de nanopartículas de oro a diferentes concentraciones de citrato de sodio. Se conoce que a mayor cantidad de citrato de sodio añadido para la formación de nanopartículas de oro el tamaño de estas es menor, lo cual se denota con un corrimiento en el espectro de absorbancia. Según el método utilizado para obtener las nanopartículas de oro, al añadir 0.2 mL de citrato de sodio se tienen tamaños de partícula de 80 nm, mientras que al superar los 0.4 mL de citrato de sodio las partículas tienen dimensiones inferiores a los 25 nm.



**Figura 6.** Espectros UV-Vis de soluciones preparadas de nanopartículas de oro.

En el espectro se observa que los picos de máxima absorción se presentan a una longitud de onda de 525 y 550 nm esto dependiendo del tamaño de las nanopartículas contenidas en la solución. A menor tamaño de partícula la banda de absorción de la resonancia superficial del plasmon se recorre hacia menores valores de longitudes de onda.

Los resultados del análisis por microscopía óptica de las películas de TiO<sub>2</sub> / nanopartículas de oro preparadas por sol-gel y rocío pirolítico se muestran en la Figura 7.



**Figura 7.** Morfología de las películas delgadas con Au, a) y b) sol-gel, b) y d) rocío pirolítico.

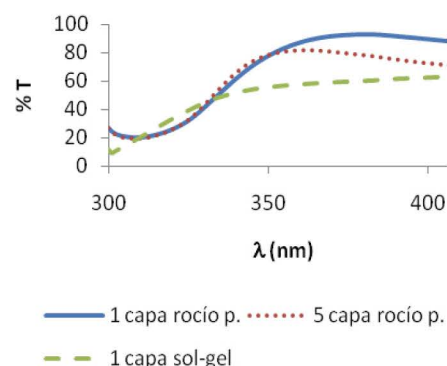
Los resultados de las películas preparadas por rocío pirolítico muestran una distribución de las partículas más homogénea que las obtenidas por el método sol-gel, además, se observan aglomeraciones de tamaño micrométrico, lo cual se debe principalmente a un

mecanismo de crecimiento en forma de islas. Debido a que la deposición implica predominantemente procesos heterogéneos de reacción química, evaporación, adsorción y desorción de especies en crecimiento, nucleación heterogénea y crecimiento superficial. Además de que la diferencia de composición química, los parámetros de red del depósito diferirán de las del sustrato, lo cual lleva a una generación de esfuerzos en la película, lo cual es una de las principales razones del crecimiento de islas-capas. Cuando el depósito es elásticamente deformado debido a una diferencia de parámetros de red entre el sustrato y la película, se asocia una energía de deformación. A medida que se adicionan nuevas capas, se genera una mayor energía de deformación, de tal forma que ésta es proporcional al volumen del depósito, asumiendo que no hay una relajación plástica.

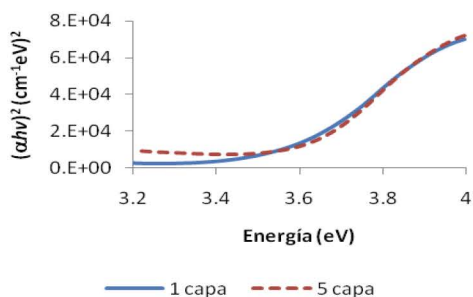
Teniendo entonces una generación de islas de mayor tamaño en las películas delgadas cuya adición de nanopartículas de Au fue por el método sol-gel que en las de rocío pirolítico, ya que en estas últimas, la película ya está formada y sobre el sustrato se depositarían las nanopartículas, quedando entonces la morfología de estas en función del arreglo textural de las películas delgadas.

En la Figura 8 se muestran los espectros de UV-Vis de las películas delgadas preparadas con nanopartículas de Au, en estas se puede apreciar las mismas longitudes de onda de transmitancia máxima encontradas para las películas de TiO<sub>2</sub> (ver Figura 2) sin denotar mayor efecto por la presencia de las nanopartículas en éstas.

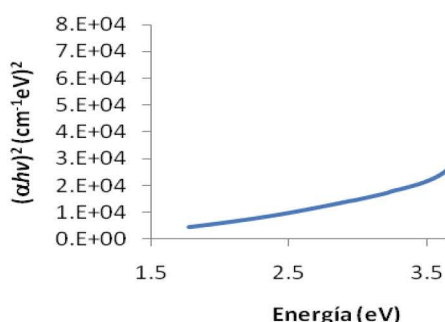
Se determinaron los valores de  $E_g$  para las películas de TiO<sub>2</sub>/nanopartículas de Au preparadas por los dos métodos. Las Figuras 9 y 10 muestran las curvas de  $(\alpha h\nu)^2$  vs Energía, cuyos valores se encuentran entre 3.55 y 3.60 eV.



**Figura 8.** Películas delgadas de TiO<sub>2</sub> con nanopartículas de Au depositadas.



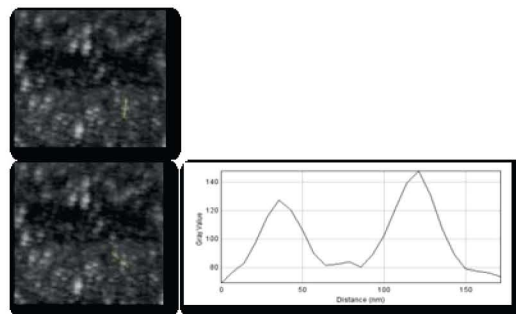
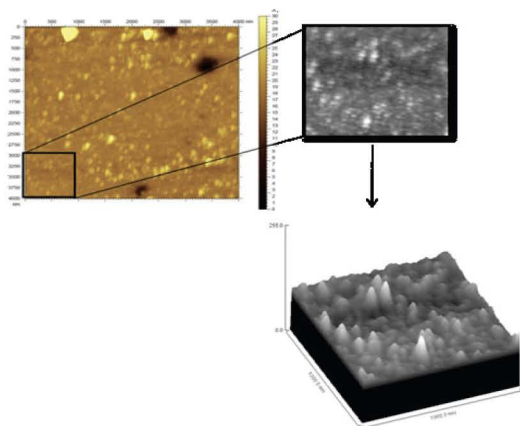
**Figura 9.** Curva  $(\alpha h\nu)^2$  vs Energía de las películas de TiO<sub>2</sub> preparadas por rocío pirolítico.



**Figura 10.** Curva  $(\alpha h\nu)^2$  vs Energía de las películas de TiO<sub>2</sub> preparadas por sol-gel.

En la Figura 11 se muestra una imagen de microscopía de fuerza atómica de una muestra preparada por rocío pirolítico. En ésta se aprecian nanopartículas dispersas homogéneamente en la superficie cuyos tamaños varían desde 30 nm hasta 2-5 nm. En la Figura también se muestra el análisis superficial de una de las películas obtenidas por el método de rocío pirolítico.

En esta figura, aparece también el análisis dimensional de las nanopartículas de oro depositadas por rocío pirolítico sobre una película de TiO<sub>2</sub>. Se observa que los tamaños de las nanopartículas se encuentran alrededor los 25-30 nm.



**Figura 11.** Imagen de microscopía de fuerza atómica de una muestra de TiO<sub>2</sub> con nanopartículas de Au preparada por rocío pirolítico.

#### 4. Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de TiO<sub>2</sub> en fase anatasa con valores de  $E_g$  en un rango de 3.58-3.67 eV, similares a lo reportado en literatura.

Las películas delgadas presentaron fenómenos de agrietamiento debidos fundamentalmente a diferencias de expansión térmica entre el sustrato y el TiO<sub>2</sub>. Aumentados estos en función del número de capas aplicadas.

Se prepararon y depositaron nanopartículas de Au con tamaños de 24 nm y menores sobre las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> de manera homogénea por el método rocío pirolítico.

El arreglo morfológico seguido en las nanoestructuras fue del tipo islas-capas, teniendo un mayor tamaño de estas en las deposiciones de nanopartículas por sol-gel en comparación a las obtenidas por rocío pirolítico.

Las nanopartículas de Au depositadas no mostraron efectos significativos sobre las longitudes de onda de transmitancia de las películas delgadas.

#### 5. Referencias

- [1] Lee, S.; Perez-Luna, V., Surface-Grafted Hybrid Material Consisting of Gold Nanoparticles and Dextran Exhibits Mobility and Reversible Aggregation on a Surface. *Langmuir*, 23, pp. 5097-5099 (2007).
- [2] Cao, G.; Nanostructures and Nanomaterial: Synthesis, Properties, and Applications. 1<sup>a</sup> edición, p. 362-363, Imperial College Press, London UK (2004).
- [3] Mechiakh, R. et al., Analysis of optical and Structural Properties of Sol-Gel TiO<sub>2</sub> Thin Films. *M. J. Condensed Mater.* 7, pp. 54-57 (2006).
- [4] Marie-Christine Daniel and Didier Astruc, Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chem. Rev.*, 104 (1), pp. 293-346 (2004).

- [5] K. Tanaka, Nanotechnology towards the 21st century, *Thin Solid Films*, 341, pp. 120–125 (1999).
- [6] Brust M.; Bethell D.; Kiely C.J.; Schiffrin D.J.; Self-Assembly of Gold Nanoparticle Thin Film with Nonmetallic Optical and Electronic Properties, *Langmuir*, 14, pp. 5425-5429. (1998).
- [7] Kohler J.M.; Csaki A.; Reichert J.; Moller R.; Straube W.; Fritzsche W.; Selective Labeling of Oligonucleotide Monolayers by Metallic Nanobeads for Fast Optical Readout of DNA Chips, *Sens. Act. B.*, 76, pp. 166-172. (2001).
- [8] Doron-Mor, I., Barkay, Z., Filip-Granit, N., Vaskevich, A., Rubinstein, R.; Ultrathin Gold Island Films on Silanized Glass. Morphology and Optical Properties; *Chem. Mater.*, 16, pp. 3476-3483 (2004).
- [9] Cai, C., Zhang J., Pan F., Zhang W., Zhu H., Wang T., Influence of Metal (Au, Ag) Micro-Grid on the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Film. *Springer Science Business Media, Catalysis Letters* 123, pp. 51–55 (2008).
- [10] Armelao, L., Barreca D., Bottaro G., Polizzi S., Au/TiO<sub>2</sub> Nanosystems: A Combined RF-Sputtering/Sol-Gel Approach. *Chem. Mater.* 16, pp. 3331-3338 (2004).
- [11] Mauro Epifani, Cinzia Giannini, Leander Tapfer, Lorenzo Vasanelli, Sol-Gel Synthesis and Characterization of Ag and Au Nanoparticles in SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and ZrO<sub>2</sub> Thin Films. *J. Am. Ceram. Soc.* 83(10), pp. 2385–2393 (2000).
- [12] Schmitt, J., Mächtle, P., Eck, D., Möhwald, H., Helm, C.A., Preparation and Optical-Properties of Colloidal Gold Monolayers, *Langmuir*, 15, pp. 3256–3266 (1999).
- [13] Humayer Chowdhury, Xiaoda Xu, Phuoc Huynh and Michael B. Cortie, Radiative Heat Transfer Across Glass Coated With Gold Nano-Particles. *Journal of Solar Energy Engineering*, 127(1), pp. 70-75 (2005).
- [14] Habibi, M. H., Talebian, N., Choi, J. H.; The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films; *Dyes and Pigments*, 73, pp. 103-110, (2007)
- [15] Yang, C., Fan, H., Xi, Y., Chen, J., Li, Z.; Effects of depositing temperatures on structure and optical properties of TiO<sub>2</sub> film deposited by ion beam assisted electron beam evaporation; *Applied Surface Science*, 254, pp. 2685-2689, (2008).
- [16] Robert Elghanian, James J. Storhoff, Robert C. Mucic, Robert L. Letsinger, Chad A Mirkin, Selective Colorimetric Detection of Polynucleotides Based on the Distance-Dependent Optical Properties of Gold Nanoparticles *SCIENCE* pp. 1078-1081 (1997).

