

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE CIENCIAS



SINTESIS Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DE OXIDO DE
TUNGSTENO CON ADICION DE FOSFORO Y ESTANO.
APLICACION COMO MATERIALES ELECTROCROMICOS

Tesis para optar por el Título Profesional de
Licenciada en Química

presentada por

Angela María Medina Boudri

Enero 1998

LIMA-PERU

RESUMEN

En este trabajo se estudian los mecanismos de polimerización que explican la formación de geles siguiendo la teoría de la carga parcial, aplicada recientemente a la teoría del proceso Sol-gel. Se han fabricado películas de óxido de tungsteno y óxido de tungsteno fosforado, basándose en la técnica Sol-gel, con una variante que consiste en la pulverización del gel de ácido politungsténico y del producto condensado que contiene aniones fosfotungstatos.

Las soluciones condensadas y los recubrimientos fabricados se han caracterizado morfológica, elemental, electroquímica y estructuralmente.

Se encontró que las películas de óxido de tungsteno presentan rugosidades consistentes en partículas de $1\mu\text{m}$ de diámetro que forman el contorno de las gotas del gel pulverizado. Estas películas muestran electrocromismo.

Las películas de óxido de tungsteno fosforado, presentan rugosidades consistentes en partículas de $1\mu\text{m}$ de diámetro y sobre éstos puentes fibrosos que forman cavidades de $10\mu\text{m}$ de diámetro, posiblemente una fase hidratada del material. Los análisis por difracción de rayos X y por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, indican que el material depositado es ácido fosfotungstico. Este material muestra electrocromismo pronunciado, en mayor proporción que el óxido de tungsteno. Los análisis por Impedancia electroquímica muestran que la capacitancia de la doble capa se incrementa a medida que el potencial aplicado a la película se hace más catódico.

Se adicionó estaño a las películas de óxido de tungsteno fosforado y se caracterizó el material obtenido, morfológica, elemental y estructuralmente. Se encontró una separación de fases notable a medida que se incrementa el porcentaje Sn:W en las películas. El electrocromismo disminuye a medida que se incrementa la cantidad de estaño en las películas.

PREFACIO

El trabajo experimental de esta tesis se realizó durante 1995-1997, en las instalaciones del laboratorio de Películas Delgadas, de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería en Lima, Perú. Algunas de las caracterizaciones de las películas se realizaron en Centros de Investigación del Perú y del exterior. Así, la caracterización estructural de las películas por difracción de rayos X, fue realizada por el Dr. Antonio Alarco en la Universidad de Queensland, Australia. Las micrografías de fuerza atómica fueron tomadas por el Dr. Leo Ocola en el "Centre for X-Ray Lithography" de los Estados Unidos. Los espectros fotoelectrónicos de rayos X, fueron tomados por el Dr. Juan Dávalos en el Instituto de Física Rocasolano de Madrid, España. Los espectros de dispersión de rayos X y los mapeos elementales, fueron tomados por la autora en el Centro de Investigación de Materiales Avanzados en Chihuahua, México. Las micrografías electrónicas fueron tomadas también por la autora en el Centro Internacional de la Papa en Lima, Perú. Los espectros de Impedancia electroquímica fueron obtenidos en el Centro de Investigación en Corrosión de la Pontificia Universidad Católica del Perú, por el Dr. Elmer Ramírez.

Parte del trabajo realizado en esta tesis, ha sido previamente publicado en:

- i. H. Alarcón, Y. Zenitagoya, A. Medina and W. Estrada. Electrochromic films of tungsten oxide and iron oxide obtained by sol-gel, IV International Conference on Advanced Materials. Poster. Cancún, México, August 27th - September 1st 1995.
- ii. Alarcón H., Y. Zenitagoya, A. Medina y W. Estrada. Películas Electrocrómicas de óxido de tungsteno y óxido de hierro obtenidas por el proceso Sol-gel. CIT. Información Tecnológica. 8, N°3, 1997.

INDICE

AGRADECIMIENTOS

PREFACIO

1. OBJETIVOS	1
2. ANTECEDENTES	1
3. INTRODUCCION	4
3.1. QUIMICA DE LOS SISTEMAS ACUOSOS	5
3.2. HIDRÓLISIS Y CONDENSACION DE CATIONES METALICOS	7
3.2.1. HIDROLISIS	7
3.2.2. CONDENSACION	9
3.2.2.1. Iniciación de las reacciones de condensación	9
3.2.2.2. Mecanismos de condensación	11
3.2.2.2.1. Condensación vía olación	11
3.2.2.2.2. Condensación vía oxolación	13
3.2.2.3. Isopolianiones	16
3.2.2.4. Soles y geles de óxidos de metales hexavalentes	22
3.2.2.5. Heteropolitungstos	27
3.2.2.6. Aplicación de los heteropolianiones W-P	33
4. TEORIA DEL ELECTROCROMISMO	34
4.1. FISICOQUIMICA DE LA INTERCALACION	36
4.1.1. TEORIA FISICOQUIMICA DE LA INTERCALACION	36

4.2. BRONCES	42
5. METODO DE FABRICACION DE LOS RECUBRIMIENTOS	45
5.1. PROCESO SOL-GEL CONVENCIONAL	45
5.2. TECNICA "SPRAYGEL"	47
6. DESCRIPCION TEORICA DE LAS TECNICAS DE CARACTERIZACION	50
6.1. MEDIDA DEL PESO MOLECULAR DE POLIMEROS POR DISPERSION DE LUZ	50
6.2. ANALISIS ESTRUCTURAL	51
6.2.1. ESPECTROCOPIA DE TRANSMITANCIA Y REFLECTANCIA INFRARROJA	51
6.2.2. DIFRACCION DE RAYOS X	52
6.2.3. ESPECTROCOPIA MÖSSBAUER	54
6.2.4. ESPECTROCOPIA ULTRAVIOLETA	58
6.3. ANALISIS ELEMENTAL	60
6.3.1. ESPECTROCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X	60
6.3.2. ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DISPERSADOS	62
6.3.2.1. MAPEO DE PUNTOS	63
6.4. ANALISIS MORFOLOGICO	64
6.4.1. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	64
6.4.2. MICROSCOPIA DE FUERZA ATOMICA	66
6.5. ANALISIS ELECTROQUIMICO	68
6.5.1. VOLTAMETRIA CICLICA	68
6.5.2. IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA	70

7. RESULTADOS EXPERIMENTALES	78
7.1. QUIMICOS UTILIZADOS	78
7.2. FABRICACION DE PELICULAS	78
7.2.1. PREPARACION DE SOLUCIONES	78
7.2.1.1. Películas de óxido de tungsteno	78
7.2.1.2. Películas de óxido de tungsteno fosforado	79
7.2.1.3. Películas de óxido de tungsteno fosforado con adición de estaño	80
7.2.2. PARAMETROS DEL PULVERIZADOR	82
7.3. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION	83
7.3.1. PELICULAS DE OXIDO DE TUNGSTENO Y OXIDO DE TUNGSTENO FOSFORADO	83
7.3.1.1. Medida del Peso Molecular de polímeros por dispersión de luz	83
7.3.1.2. Análisis estructural	84
7.3.1.2.1. Espectroscopia de reflexión infrarroja	84
7.3.1.2.2. Difracción de rayos X	86
7.3.1.2.3. Espectroscopia UV-visible	89
7.3.1.3. Análisis morfológico	90
7.3.1.3.1. Microscopia Electrónica de Barrido	90
7.3.1.3.2. Microscopia de Fuerza Atómica	92
7.3.1.4. Análisis elemental	94
7.3.1.4.1. Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos X	94
7.3.1.5. Análisis electroquímico	97
7.3.1.5.1. Voltametría cíclica. Estudio del electrocromismo	97

7.3.1.5.2. Impedancia electroquímica	101
7.3.2. PELICULAS DE OXIDO DE TUNGSTENO FOSFORADAS CON ADICION DE ESTAÑO	105
7.3.2.1. Análisis estructural	105
7.3.2.1.1. Espectroscopia Infrarroja por transmisión	105
7.3.2.1.2. Espectroscopia Infrarroja por reflexión	107
7.3.2.1.3. Espectroscopia Mössbauer	109
7.3.2.2. Análisis morfológico	110
7.3.2.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido	111
7.3.2.2.2. Microscopia de Fuerza Atómica	112
7.3.2.3. Análisis elemental	113
7.3.2.3.1. Espectroscopia de Dispersión de rayos X	113
7.3.2.4. Análisis electroquímico	128
7.3.2.4.1. Voltametría cíclica . Estudio del electrocromismo	128
8. DISCUSION	130
8.1. PELICULAS DE OXIDO DE TUNGSTENO Y OXIDO DE TUNGSTENO FOSFORADO	130
8.1.1. OBTENCION DE LA SOLUCION PARA LA FABRICACION DE LAS PELICULAS DE OXIDO DE TUNGSTENO	130
8.1.2. OBTENCION DE LA SOLUCION PARA LA FABRICACION DE LAS PELICULAS DE OXIDO DE TUNGSTENO FOSFORADO	132
8.1.3. MEDIDA DEL PESO MOLECULAR DEL POLIMERO POR DISPERSION DE LUZ	134
8.1.4. ANALISIS ESTRUCTURAL	134
8.1.5. ANALISIS MORFOLOGICO	139

8.1.6. ANALISIS ELEMENTAL	139
8.1.7. ANALISIS ELECTROQUIMICO	140
8.2. PELICULAS DE TUNGSTENO FOSFORADO CON ADICION DE ESTAÑO	144
8.2.1. OBTENCION DE LA SOLUCION	144
8.2.2. ANALISIS ESTRUCTURAL	146
8.2.3. ANALISIS MORFOLOGICO	147
8.2.4. ANALISIS ELECTROQUIMICO	148
9. CONCLUSIONES	149
REFERENCIAS	151
APENDICE	A-1
LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS	L-1

1. OBJETIVOS

- ▣ Estudiar los mecanismos de polimerización que expliquen la formación de geles siguiendo la teoría de la carga parcial, aplicada recientemente a estos sistemas.
- ▣ Obtener dominio de la técnica Sol-gel para la fabricación de películas con propiedades específicas.
- ▣ Familiarizarse con técnicas modernas de caracterización químicas y físicas.
- ▣ Fabricar y caracterizar películas rugosas de óxido de tungsteno, con un tamaño de partícula homogéneo y evaluar su electrocromismo.
- ▣ Caracterizar las películas de óxido de tungsteno fosforado, fabricadas a partir de la pulverización del ácido fosfotúngstico acuoso.
- ▣ Evaluar la influencia del fósforo en el comportamiento electrocrómico del óxido de tungsteno
- ▣ Insertar en las películas de óxido de tungsteno fosforado, determinadas cantidades de estaño y evaluar su influencia en el comportamiento electrocrómico del material.

2. ANTECEDENTES

En el grupo de Investigación de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias, de la Universidad Nacional de Ingeniería, se han venido desarrollando en los últimos 7 años, métodos de síntesis y caracterización de materiales, consistentes en óxidos de metales de transición bajo la forma de películas delgadas. En este tiempo se ha avanzado significativamente en el estudio de las condiciones óptimas de fabricación de estos óxidos y en sus aplicaciones como dispositivos electrocrómicos y sensores de gas. Estos resultados pueden ser consultados en las tesis [1-6] y artículos publicados [7-12].

En los trabajos mencionados anteriormente, el método de fabricación de los recubrimientos consistió en la pulverización de una solución que contenía los iones metálicos sobre un sustrato a temperatura elevada. Este método es conocido como *pulverización reactiva* o *spray pirólisis*.

Sin embargo en la última década ha resurgido mundialmente una antigua técnica con nuevas potencialidades, la técnica conocida como Sol-gel [13]. Este "redescubrimiento" se explica en parte, porqué se han propuesto nuevos modelos químicos para los mecanismos de polimerización de compuestos orgánicos y organometálicos, que no solo explican sino que además, permiten manipular con certeza las propiedades finales del material fabricado.

Es interesante resaltar que como consecuencia de los nuevos conceptos desarrollados en la teoría y práctica de Sol-gel, ha habido un desplazamiento de las disciplinas tradicionales que se ocupan del tema. En la Figura 2.1 se ilustra como entre las décadas ochenta y noventa, la ciencia y técnica de fabricación de cerámicos está siendo asumida preponderantemente por disciplinas como la química orgánica e inorgánica frente a las ciencias físicas [14].

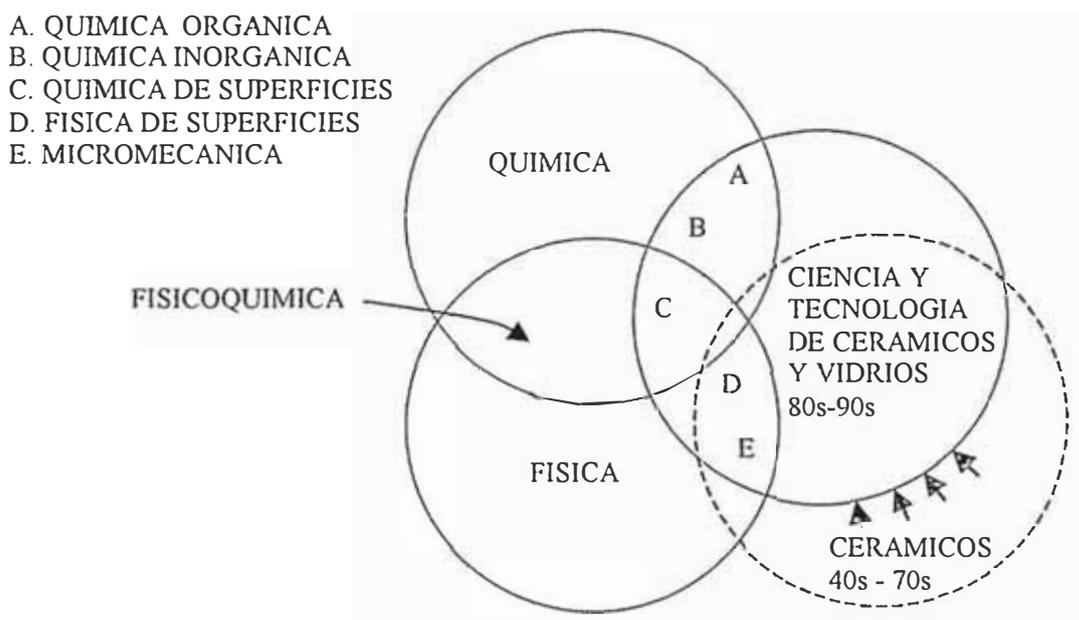


Figura 2.1. Participación de las diferentes líneas científicas, afines a la Ciencia de los Materiales [14].

En el Laboratorio de Películas Delgadas, los trabajos iniciales en esta nueva línea tomaron dos caminos diferentes: la fabricación y caracterización de películas delgadas a partir de la síntesis de polímeros inorgánicos (sales inorgánicas como precursores), como en el caso del óxido de tungsteno y óxido de hierro [9], y el otro camino a partir de la síntesis de polímeros organometálicos (alkóxidos como precursores) como el óxido de titanio [12].

Los trabajos anteriores tuvieron como objetivo obtener superficies homogéneas con alta transmitancia para aplicaciones en electrocromismo. En este trabajo sin embargo, por primera vez se buscan obtener superficies con rugosidades controlables, que sin eliminar las propiedades electrocromicas del material, nos permita abrir una gran variedad de aplicaciones aprovechando que la magnitud de todos los fenómenos superficiales se verán multiplicados debido al incremento notable del área superficial efectiva de este tipo de superficies.

Actualmente, desde el punto de vista tecnológico, el método Sol-gel y en particular la variante desarrollada en este trabajo, permite la fabricación de recubrimientos de alta rugosidad, y con buena adherencia sobre determinados sustratos. Estas características son indispensables en la fabricación de catalizadores, sensores, filtros, materiales abrasivos, electrocromicos, fotocatalíticos, etc.

La importancia del proceso Sol-gel para la preparación de materiales con propiedades especiales ha sido resaltada en varias publicaciones. Algunas de las ventajas mencionadas respecto a otros métodos convencionales de fabricación de cerámicos y vidrios son [14]

Se obtienen materiales con mayor homogeneidad.

Se obtienen materiales con mayor pureza.

Se utilizan temperaturas bajas (respecto al punto de fusión) de preparación.

Se obtienen nuevas fases cristalinas.

Como se ha mencionado anteriormente, los óxidos de metales de transición, han sido comúnmente estudiados como materiales electrocromicos. Sin embargo en este trabajo se ha sintetizado un tipo de material diferente que también presenta tales

propiedades: el óxido de tungsteno fosforado. Esta mezcla, con determinadas proporciones de fósforo y tungsteno produce el ácido fosfotúngstico, que es un ácido sólido, y tiene diferentes aplicaciones que son mencionadas en el transcurso del trabajo, aunque no existe abundancia de publicaciones respecto a su electrocromismo, en comparación con los reportados para el óxido de tungsteno.

Sabiendo que las técnicas químicas basadas en el proceso Sol-gel permiten la fabricación de materiales intermetálicos, se adicionaron cantidades variables de estaño en las soluciones precursoras que contenían fósforo y estaño. Como antecedente de este tipo de compuesto podemos mencionar un trabajo recientemente publicado [15], donde se reportan las propiedades del tungstato de sodio α - SnWO_4 como sensor de gas.

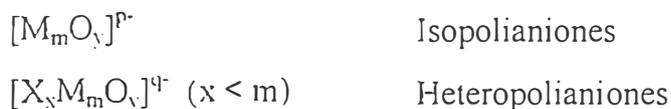
3. INTRODUCCION

Los cationes metálicos en solución acuosa, están sujetos a una secuencia de reacciones de hidrólisis, como se muestra en la Tabla 3.1 [16].

Especie	Iones
Acuociones	$[\text{W}(\text{H}_2\text{O})_6]^{6+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
↓↑	
(Poly)Oxo/Hydroxocaciones	$[\text{WO}_2(\text{OH})_2]^0$, $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$
↓↑	
Oxidos/Hidróxidos	WO_3 , CrO_3 , $\text{MnO}(\text{OH})$
↓↑	
Polyoxo/Hydroxoaniones	$[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{OH})_2]^{6-}$,
↓↑	
Oxo/Hydroxoaniones	$[\text{WO}_4]^{2-}$, $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$

Tabla 3.1. Ejemplos de las especies formadas a partir de las reacciones de hidrólisis de cationes metálicos [16].

Aunque la mayoría de los óxidos metálicos y sales polioxiiónicas son insolubles en agua, los isopoli y heteropolianiones de los elementos de transición constituyen una excepción. Estos complejos pueden ser representados en forma general como:



donde M generalmente es tungsteno o molibdeno y en algunos casos menos frecuentes, vanadio, niobio o tantalio, o mezclas de estos elementos en sus más altos estados de oxidación (d^0 , d^1). Estos elementos deben presentar una proporción adecuada entre sus radios iónicos y carga, y además deben formar enlaces M-O $d\pi-p\pi$. No hay restricción para el heteroátomo X, habiendo sido estudiados más de 65 elementos de todos los grupos de la Tabla Periódica [16].

En este trabajo se estudian algunas propiedades químicas y físicas del ácido fosfotúngstico (PWA), proveniente de la acidificación del heteropolianión fosfotungstato, para lo cual inicialmente se ha desarrollado en forma breve, un estudio de la química en sistemas acuosos, así como una introducción a la química del Sol-gel, que nos proporcionará las bases para comprender los mecanismos de polimerización involucrados en la formación de iso- y heteropolianiones.

3. 1. QUÍMICA DE LOS SISTEMAS ACUOSOS

La química inorgánica de soluciones acuosas es complicada debido a la ocurrencia de reacciones de hidrólisis, las cuales convierten los iones a una nueva especie o a precipitados. La hidrólisis de sales puede involucrar el catión, el anión o ambos. La hidrólisis de cationes metálicos, fue estudiada por primera vez por Bjerrum [17] al inicio del siglo XX. Al mismo tiempo A. Werner [18] y P. Pfeiffer [19] propusieron el concepto de “acu-acidez” el cual describe la hidrólisis del catión como la remoción de protones de las moléculas de agua de hidratación. Sin embargo hasta el trabajo de L. G. Sillen [20], la formación de los productos de hidrólisis polinucleares fue casi ignorado. Este autor propuso un mecanismo de hidrólisis según el cual los

grupos hidroxilo (OH) son adicionados al catión metálico, lo que produce la formación de especies condensadas. Los iso y heteropoli oxometalatos, ahora son bastante conocidos, y en la literatura pueden encontrarse datos experimentales detallados de la hidrólisis de cationes que conllevan a su formación. Desafortunadamente es difícil obtener una base teórica cuantitativa para estos datos. Sin embargo, recientemente ha sido propuesto un modelo que permite el cálculo de la distribución de carga parcial de un complejo para poder predecir su reactividad química [13].

Cuando dos átomos se combinan, ocurre una transferencia parcial electrónica de manera que cada átomo adquiere una carga parcial δ_i positiva o negativa. Se asume usualmente que la electronegatividad X_i de un átomo cambia linealmente con su carga [21]:

$$X_i = X_i^\circ + n_i \delta_i \quad , \quad (3.1)$$

donde X_i° es la electronegatividad del átomo neutro y n_i se define como [22]:

$$n_i = k_e \sqrt{X_i^\circ} \quad , \quad (3.2)$$

k es una constante que depende de la escala de electronegatividades ($k_e = 1,36$ para la escala de Pauling). De acuerdo al principio de igualdad de electronegatividades de R.T. Sanderson [23], la transferencia de carga se detendrá cuando las electronegatividades de todos los átomos constituyentes se hace igual a la electronegatividad media \bar{X} [22],

$$\bar{X} = \frac{\sum_i p_i \sqrt{X_i^\circ} + k_e z}{\sum_i (p_i / \sqrt{X_i^\circ})} \quad , \quad (3.3)$$

donde p_i corresponde a la estequiometría del i -ésimo átomo en el compuesto y z es la carga total de las especies iónicas. La electronegatividad realmente corresponde al potencial químico electrónico y la igualdad de electronegatividades se basa en el conocido principio termodinámico de igualdad de potenciales químicos en el estado de

equilibrio. La carga parcial δ_i puede deducirse de las ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3), obteniéndose,

$$\delta_i = \frac{(\bar{\chi} - \chi_i^o)}{k\sqrt{\chi_i^o}}, \quad (3.4)$$

δ_i puede ser calculado fácilmente conociendo la electronegatividad χ_i^o de todos los átomos neutros, la composición estequiométrica para las especies iónicas y su carga z .

El modelo de la carga parcial puede aplicarse para precursores inorgánicos y organometálicos. Está basado en ideas simples y son fáciles de manejar. Ellas corresponden a una aproximación termodinámica y conducen a una buena cuantificación de efectos inductivos. Sin embargo, tiene varias limitaciones, por ejemplo:

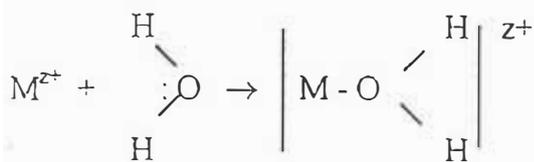
- En su forma actual, el modelo de carga parcial no tiene en cuenta la estructura real de las especies químicas.
- No incluye efectos de resonancia y solapamiento π .
- No toma en cuenta variaciones en el número de coordinación que ocurren durante el proceso químico.

A pesar de ello, este modelo puede aplicarse exitosamente para describir reacciones químicas propias del *proceso Sol-gel*, y proporciona una guía útil para reacciones inorgánicas de polimerización [13].

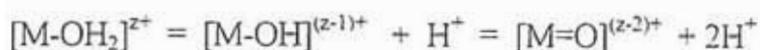
3.2. HIDROLISIS Y CONDENSACION DE CATIONES METALICOS

3.2.1. HIDROLISIS

Cuando se disuelve una sal en agua pura, el catión M^{z+} es solvatado por moléculas de agua que lo rodean de acuerdo a:



En el caso de iones metálicos de transición, esta solvatación da lugar a un enlace parcialmente covalente. Ocurre una transferencia de carga parcial del orbital enlazante $3a_1$ de la molécula de agua a los orbitales d vacíos del ion metálico de transición. La carga parcial positiva sobre los átomos de hidrógeno se incrementa, y por lo tanto se hacen más ácidos. Dependiendo de la magnitud de la transferencia electrónica, ocurre la siguiente reacción [13]:



Tres clases de ligandos deben considerarse en un medio acuoso no acomplejante: ligandos *acuó* (OH_2), ligandos *hidroxó* (OH), y ligandos *oxo* ($=O$).

Sea N el número de moléculas de agua covalentemente unidas al catión M^{z+} , es decir el número de coordinación. La fórmula global para cualquier precursor inorgánico puede ser escrita como $[MO_NH_{2N-h}]^{(z-h)+}$, donde h se define como *la razón molar de hidrólisis*. Cuando $h=0$, el precursor es un *ion-acuó* $[M(OH_2)_N]^{z+}$ mientras que para $h=2N$, es un *oxo-ión* $[MO_N]^{(2N-z)-}$. Si $0 < h < 2N$, puede ser cualquiera, un complejo *oxo-hidroxó* $[MO_x(OH)_{N-x}]^{(N+x-z)-}$ ($h > N$), un complejo *acuó-hidroxó* $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ ($h < N$) o un complejo *hidroxó* $[M(OH)_N]^{(N-z)-}$ ($h=N$) [13].

Un diagrama "carga-pH", como se muestra en la Figura 3.1, muestra la naturaleza de los precursores como función de la carga formal z del catión M^{z+} y el pH de la solución acuosa. Se pueden definir tres dominios: *acuó* $[M(OH_2)_N]^{z+}$, *hidroxó* $[MO_NH_{2N-h}]^{(z-h)+}$, y *oxo* $[MO_N]^{(2N-z)-}$. Tal diagrama muestra que los cationes con valencia pequeña ($z < +4$) dan lugar a *acuó-hidroxó* y/o *hidroxó* complejos en todo el rango de pH, mientras cationes de alta valencia ($z > +5$) forman *oxo-hidroxó* y/o *oxo* complejos para el mismo rango de pH. Los cationes tetravalentes ($z = +4$) se encuentran sobre el borde de la línea, y por lo tanto dan lugar a una serie de precursores posibles [13], [24].

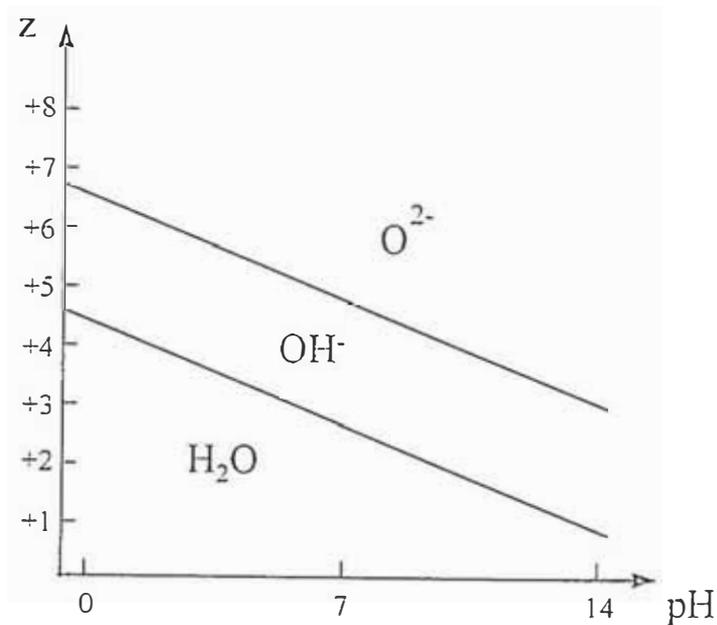
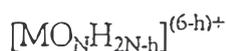


Figura 3.1. Diagrama "carga-pH" [13], [24]

Como se verá más adelante, para la obtención del ácido politungsténico, se partió de una solución que contiene aniones $WO_4^{=}$ ($z=6$) la cual fue acidificada hasta $pH = 1.1$, y según la Figura 3.1, podemos considerar que la hidrólisis del anión precursor producirá un complejo hidroxido del tipo,

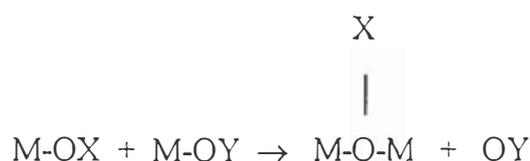


3.2.2. CONDENSACION

3.2.2.1. Iniciación de las reacciones de condensación

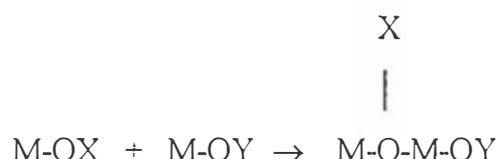
La condensación en soluciones acuosas puede ocurrir a través de dos mecanismos simples que están relacionados con la insaturación coordinativa [13]:

i) Si la coordinación del precursor molecular está completa, la condensación ocurre vía una reacción de sustitución. En este caso un grupo entrante OX y un grupo saliente OY puede presentarse alrededor de M:



con la finalidad de mantener el número de coordinación del metal invariable.

ii) Si la coordinación del precursor molecular no está completa, son posibles reacciones de adición:



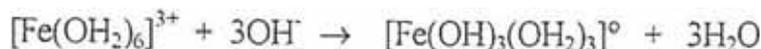
De esta forma ocurre un incremento del número de coordinación de modo que no se necesita eliminar ningún grupo OY.

En soluciones acuosas, pueden considerarse tres clases de precursores de acuerdo al diagrama "carga-pH" (Figura 3.1) [13]:

- Iones oxo $[\text{MO}_N]^{(2N-z)-}$: la carga parcial del metal es ligeramente positiva, usualmente mientras que la carga parcial sobre el oxígeno es fuertemente negativa ($\delta(\text{O}) \ll 0$). Como consecuencia, los ligandos oxo son buenos nucleófilos pero grupos salientes muy pobres. La condensación entonces solo ocurre vía adición cuando el precursor no está coordinativamente saturado.
- Iones acuo $[\text{M}(\text{OH}_2)_N]^{z+}$: la carga parcial del metal es bastante positiva ($\delta(\text{M}) \gg 0$), mientras que la carga sobre la molécula de agua es ligeramente positiva ($\delta(\text{H}_2\text{O}) > 0$). Aquí, los ligandos acuo no muestran propiedades nucleofílicas y actúan solo como grupos salientes. La condensación no puede ocurrir con tales precursores ya que no es posible la entrada de un grupo.
- Otros precursores $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-h}]^{(z-h)+}$: ambos ligandos nucleofílicos (oxo o hidroxilo) y grupos salientes (hidroxilo o acuo) están presentes alrededor del metal. Reacciones de condensación

a través de reacciones de sustitución pueden comenzar tan pronto como un ligando hidroxilo aparece en la esfera de coordinación. Siguiendo el diagrama de "carga-pH" esto significa que debemos movernos en el dominio hidroxilo con la finalidad de conseguir especies condensadas (oligómeros, soles, geles o precipitados). Esto puede hacerse:

- adicionando una base o un oxidante a un precursor acuoso:



- adicionando un ácido o un reductor a un precursor oxo:



anteriormente se señaló que la especie obtenida tendría la forma $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-h}]^{(6-h)+}$, esto puede corroborarse ya que la especie $[\text{WO}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_2]^\circ$ puede escribirse como $[\text{WO}_6\text{H}_6]^\circ$, donde $N=6$ y $h=6$.

Estas características se resumen en la Tabla 3.2.

3.2.2.2. Mecanismos de condensación

3.2.2.2.1. Condensación vía olación

De acuerdo a la referencia [25], la "olación" da lugar a la formación de un puente hidroxilo o puente "ol" M-OH-M. Tal proceso de condensación ocurre con precursores hidroxilo-acuosos $[\text{M}(\text{OH})_x(\text{OH}_2)_{N-x}]^{(z-x)+}$ donde $x < N$. Básicamente esto corresponde a una sustitución Nucleofílica (SN) en la cual la especie M-OH es el nucleófilo y el H_2O es el grupo saliente. Pueden formarse varias clases de puentes, tal como se muestra en la Figura 3.2. De acuerdo a Baran [26], los puentes pueden ser simbolizados como ${}_x(\text{OH})_y$, donde x es el número de átomos metálicos unidos por un puente "ol" e y el número de puentes entre

estos x átomos metálicos. Como el oxígeno no puede formar mas que cuatro enlaces covalentes, el valor límite para x es 3.

Nombre	Fórmula	Características			
		δ (M)	δ (Ligante)	Propiedades	Reacción
OXO IONES	$[\text{MO}_N]^{(2N-z)-}$	+	- - -	Los ligandos oxo actúan como bases nucleofílicas	Adición
ACUO IONES	$[\text{M}(\text{OH}_2)_N]^{z+}$	+++	+	Los ligandos acuo no presentan propiedades nucleofílicas	No hay condensación.
Precursores en general	$[\text{MO}_N\text{H}_{2N-h}]^{(z-h)+}$	Presencia de ligantes nucleofílicos, OH^- , O^{2-} y también grupos salientes: H_2O , OH^- . Ocurre sustitución principalmente, debido a la presencia de buenos ligandos nucleofílicos y también buenos grupos salientes.			

Tabla 3.2. Resumen de las características de los diferentes tipos de precursores que forman el ión metálico al interactuar con las moléculas de agua del medio que lo rodea.

En todos los casos un ligando acuo debe ser removido de la esfera de coordinación. Por ello, la cinética de olación depende fuertemente de la labilidad del enlace M-OH_2 . Esta labilidad depende fundamentalmente de la carga, tamaño, electronegatividad y configuración electrónica del átomo M tal como se muestra en la Figura 3.2, cuanto más pequeña sea la carga y mayor el radio iónico (especie blanda), el enlace M-OH_2 se romperá mas rápidamente [13].

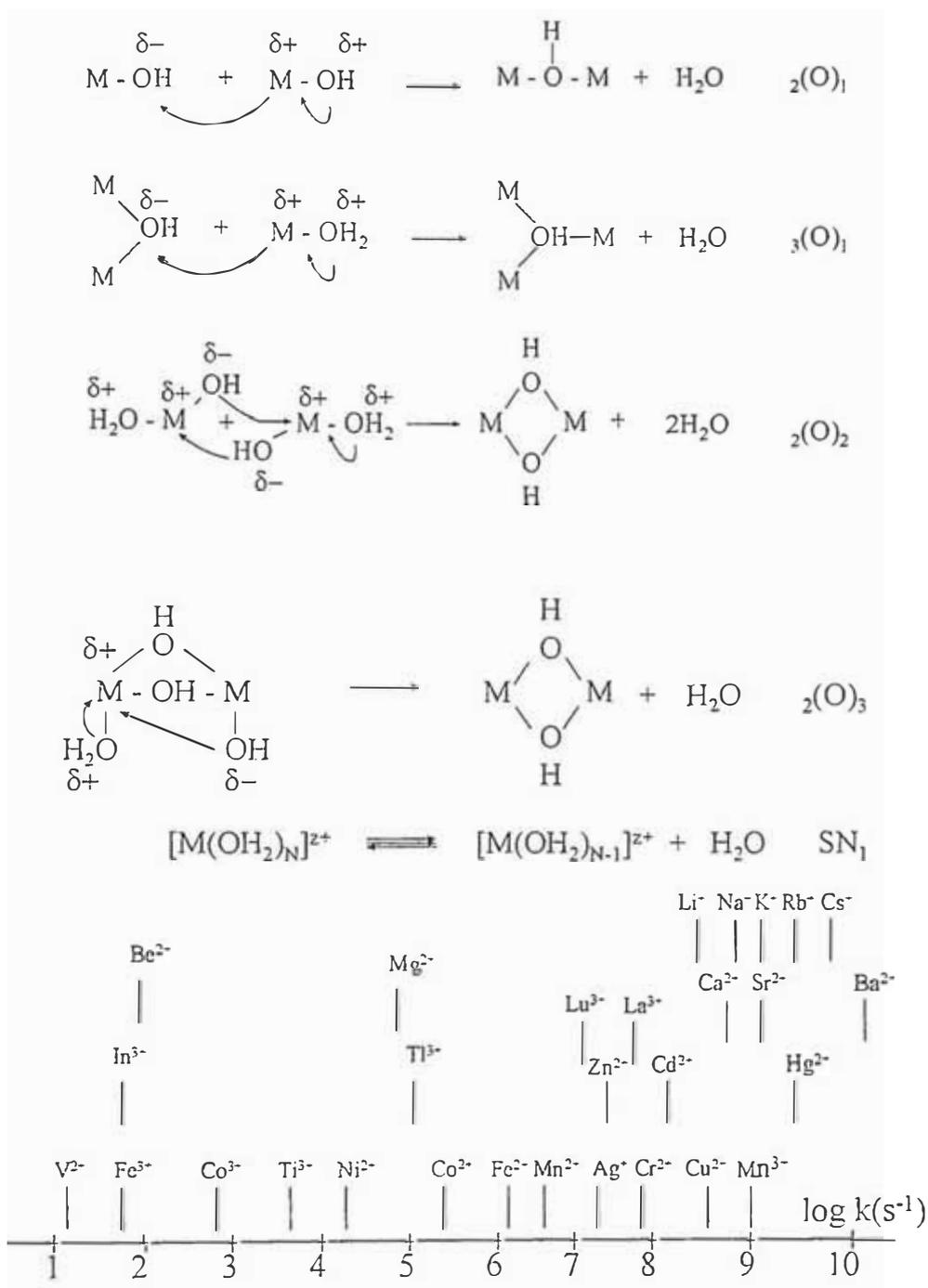


Figura 3.2. Mecanismo de Oxolación y labilidad de algunos iones acuo [13].

3.2.2.2.2. Condensación vía oxolación

La oxolación da lugar a la formación de los puentes oxo $M-O-M$ entre dos cationes metálicos M . Tal proceso de condensación se observa cuando no se dispone de ningún ligando acuoso en la esfera de coordinación del metal. Típicamente, esto ocurre para precursores oxo-hidroxo $[MO_x(OH)_{N-x}]^{(N+x-z)-}$ donde $x < N$. Para las reacciones de

oxolación, deben de considerarse dos mecanismos básicos [13]:

i) Cuando la coordinación del metal no esta completamente saturada, pueden ocurrir adiciones nucleofílicas (AN) con M-OH y/o M=O como nucleófilos, formando pequeños polímeros como se muestra en la Figura 3.3 [13],[27],[28].

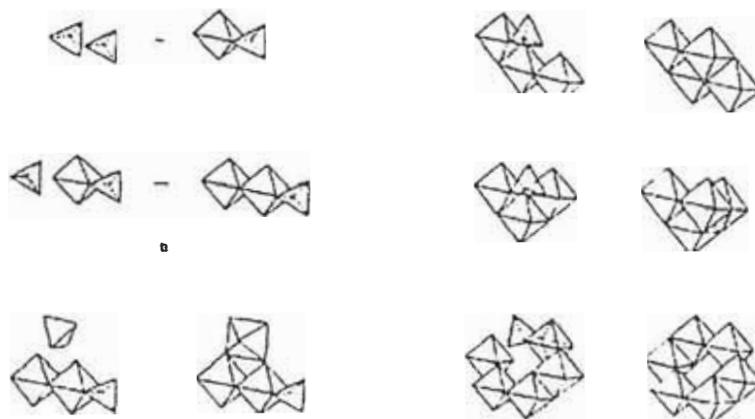


Figura 3.3. Formación de pequeños polímeros de acuerdo al mecanismo de adición Nucleofílica [13].

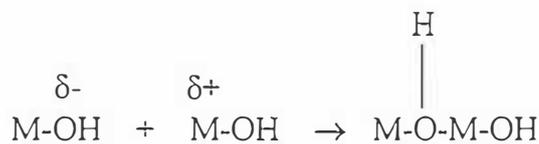
Los ligandos no necesitan ser removidos y las cadenas o ciclos son formados muy rápidamente [27],[28]. Ejemplos típicos de esto lo dan las especies $[\text{MO}_3(\text{OH})]^-$ ($\text{M}=\text{W},\text{Mo}$), las cuales forman tetrámeros cíclicos $[\text{M}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4]^{4-}$. Las constantes cinéticas de tales reacciones son mayores de $10^5 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ de acuerdo con los mecanismos de adición. Según este mecanismo, se forman fácilmente puentes “edge” ${}_2(\text{O})_2$ o puentes “face” ${}_2(\text{O})_3$ [13].





ii) Cuando el metal de coordinación ya ha sido saturado, pueden ocurrir reacciones de sustitución nucleofílica con M-OH como nucleófilo y OH⁻ o H₂O como grupos salientes, estas reacciones pueden descomponerse en dos etapas [13]:

- Una adición nucleofílica dando lugar a un puente inestable ${}_2(\text{OH})_1$:

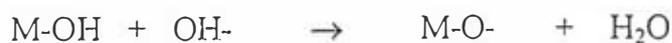


- Seguida de una eliminación β, lo que da lugar a la salida de una molécula de agua:



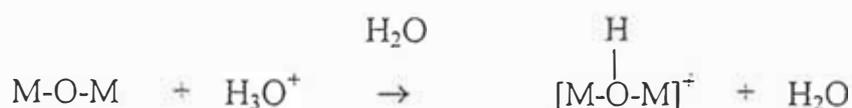
Este mecanismo será llamado ANβE_i, con la finalidad de indicar que el proceso se lleva a cabo en dos etapas y la transferencia protónica ocurre en el estado de transición.

El primer paso puede ser catalizado por bases, las cuales favorecerán fuertemente el ataque nucleofílico [13]:



Este mecanismo será llamado AN β E₁ con la finalidad de indicar una eliminación concertada.

El segundo paso puede ser catalizado por ácidos los cuales favorecerán fuertemente la eliminación del grupo saliente:



La carga positiva del puente “ol” incrementa en gran cantidad su acidez, favoreciendo la salida del protón. Como se elimina una molécula de agua del estado de transición este mecanismo será llamado AN β E₂.

Como un protón tiene que ser transferido antes que ocurra la eliminación, el paso determinante (más lento) de esta reacción puede ser la transferencia del protón (AN β E₂) o la eliminación del grupo saliente (AN β E₁+AN β E₂). La cinética de oxolación depende fundamentalmente del metal M y el pH. La velocidad de reacción alcanza un mínimo alrededor del punto isoeléctrico de la solución (precursor [MO_{z-N}(OH)_{2N-z}]^o predominante en la solución) [13].

3.2.2.3. Isopolianiones

Los isopolianiones de metales de transición son especies poliméricas formadas a través de una mezcla de mecanismos AN/AN β E. Sus estructuras (al igual que la de los heteropolianiones como se verá mas adelante), parecen estar gobernadas por repulsiones electrostáticas y por los principios de las proporciones de radios iónicos, observados para las redes iónicas extendidas. Estas estructuras consisten en poliedros MO_n con el metal M en el centro del mismo, los cuales están unidos por esquinas, lados o caras. En la Tabla 3.3, se indican los radios iónicos efectivos para especies WO₆ en una geometría tetraédrica u

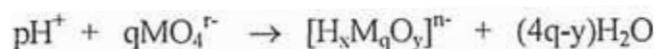
octaédrica [16].

Ion	Radio	Radio	Número de coordinación observado en polianiones
	Tetraédrico (Å)	Octaédrico (Å)	
W ⁶⁺	0,56	0,74	6

Tabla 3.3. Radios iónicos efectivos para el WO₆ [16].

En muchos casos, el ión metálico no se encuentra en el centro del poliedro, sino mas bien se desplaza hacia el exterior de la estructura del polianión, ésto es cerca a un vértice del propio poliedro. Las estructuras de los isopolianiones son isomorfas a las correspondientes estructuras de los heteropolianiones. Los estudios realizados sobre el desplazamiento del ión metálico [29] son atribuidas a repulsiones coulómbicas entre el heteroátomo (p.e. hidrógeno o fósforo), cargado positivamente y la especie WO_n. Otras referencias [30] señalan que la polarización de los átomos de oxígeno debido a la pequeña carga del ión (proveniente del heteroátomo), produce fuerzas ión-dipolo inducido, que son responsables de los desplazamientos de los átomos.

La Tabla 3.4 lista los isopolitungstos de estructura conocida, según el grado de acidez del medio (p/q). Como se mencionó anteriormente, la mayoría de estas estructuras se basan en octaedros WO₆ con un átomo de oxígeno *oxo* terminal.



Un análisis completo del equilibrio de los politungstos en soluciones acuosas es bastante complicado. Los isopolitungstos estables aislados, poseen intermediarios cinéticos que aún no se han podido determinar. La Figura 3.4 muestra cualitativamente la secuencia de reacciones en soluciones acuosas, de acuerdo al grado de acidez del medio. Las dobles flechas indican un estado de equilibrio establecido rápidamente (minutos o segundos) y las demás flechas indican procesos más lentos (horas-semanas) [16].

p/q	Fórmula
0	WO_4^{2-}
0	$[\text{W}_4\text{O}_{16}]^{6-}$
1.14	$[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$
1.17	$[\text{W}_{12}\text{O}_{42}\text{H}_2]^{10-}$
1.48	$\alpha\text{-}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$
1.50	$\pi\text{-}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$
1.50	$\beta\text{-}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$
1.60	$[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$
1.67	$[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$

Tabla 3.4. Aniones isopolitungstos aislados de acuerdo a la acidez del medio [16].

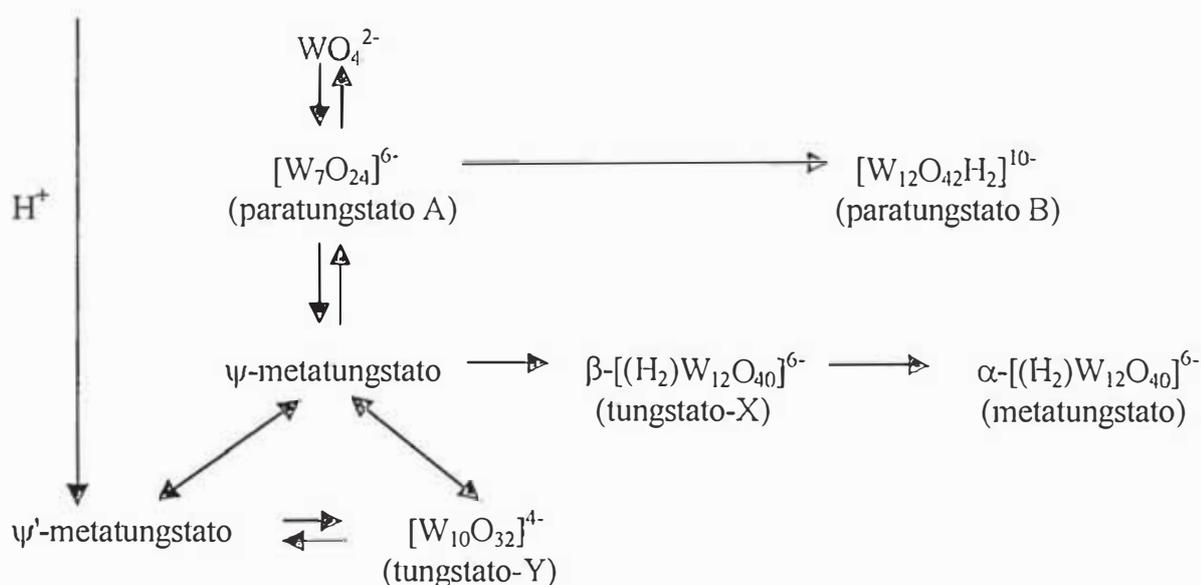


Figura 3.4. Esquema de polimerización de tungstos acuosos [16].

La Figura 3.5 muestra las estructuras de algunos isopolianiones de metales de transición bien conocidos. Estos aniones son formados a través de una mezcla de mecanismos AN/ AN β E, como se muestra en la Figura 3.6 cuando la velocidad de reacción AN β E es rápida. Contracciones geométricas dan lugar a estructuras más abiertas, especialmente cuando la velocidad de reacción AN β E es lenta (Figura 3.7)

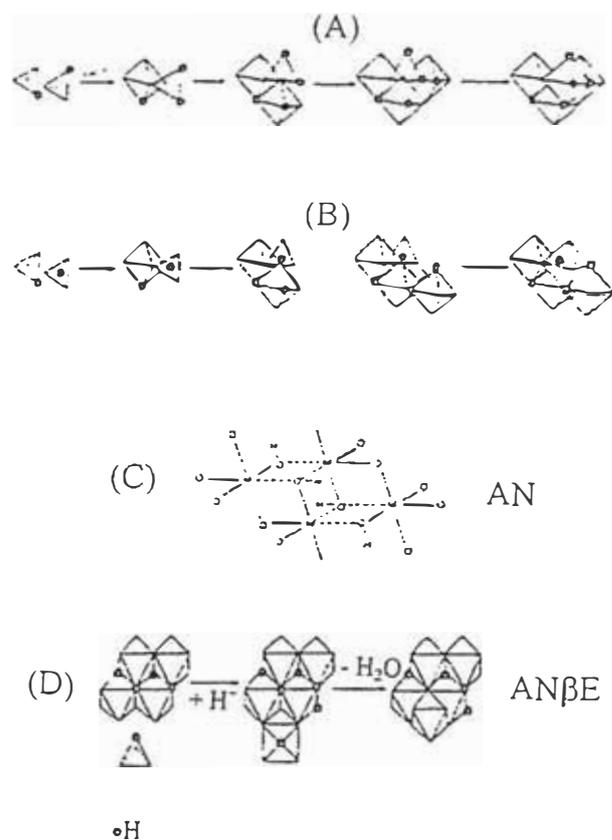
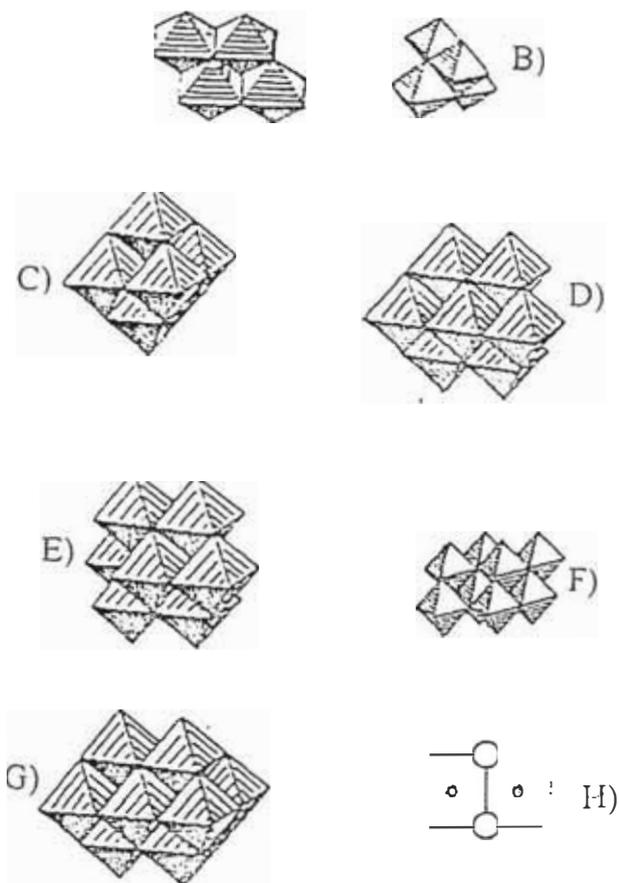


Figura 3.5. Estructura de isopolianiones compactos: [13]

- A) $[W_4O_{12}(OH)_4]^{4-}$
 B) $[W_4O_{16}]^{8-}$
 C) $[M_6O_{19}]^{2-}$; M=W, Mo
 D) $[M_7O_{24}]^{6-}$; M=W, Mo
 E) β - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$
 F) $[M_8O_{26}(OH)_2]^{6-}$ M=V, Nb
 G) $[M_{10}O_{28}]^6$
 H) $[Au_2O_6]^{6-}$

Figura 3.6. Mecanismo de formación de isopolianiones. Formación del $[M_4O_{11}(OH)_5]^{3-}$ (A) y $[M_4O_{12}(OH)_4]^{4-}$ (B). Formación de tetrámeros a través de adiciones sucesivas de tetraedros $[MO_3(OH)]$ seguido de una protonación (C). Estructura del tetrámero $[M_4O_{12}(OH)_4]^{4-}$ y crecimiento (D) de los isopolianiones a través de un mecanismo ANBE [13].

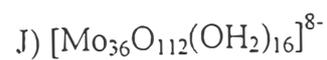
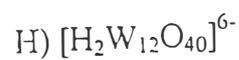
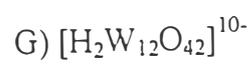
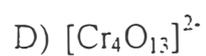
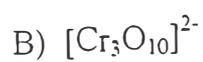
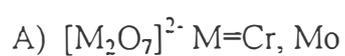
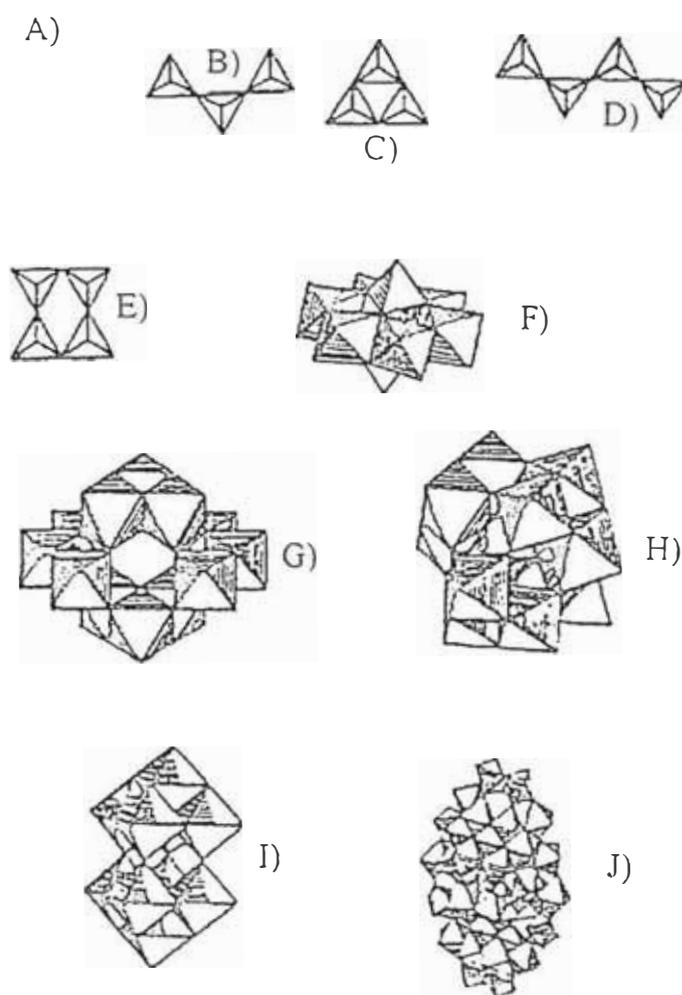


Figura 3.7. Estructura de isopolianiones no compactos [13],[24],[31].

Así por ejemplo, en la Tabla 3.5 encontramos algunos polianiones de tungsteno clasificados como compactos (estructura cerrada) y no compactos (estructura abierta).

Compactos	No compactos
$[\text{W}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4]^{4-}$	$[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$
$[\text{W}_4\text{O}_{16}]^{8-}$	$[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$
$[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$	$[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4+}$

Tabla 3.5. Algunos polianiones compactos y no compactos.

En la mayoría de casos, la formación de isopolianiones involucra un cambio en la coordinación del metal de 4 a 6. Este cambio ocurre debido a que la protonación incrementa el carácter (fuerza) electrofílica del metal M como se muestra en la Tabla 3.6. A medida que $\delta(\text{M})$ se hace mayor que +0,5, se prefiere la coordinación octaédrica debido a que permite una mayor transferencia de carga hacia el metal [13].

Precursor	X	$\delta(\text{O})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{M})$	pK
$[\text{WO}_4]^{2-}$	2.005	-0.57	-	+0.27	-
$[\text{HWO}_4]^-$	2.439	-0.42	-0.25	+0.50	3.50
$[\text{H}_2\text{WO}_4]^0$	2.701	-0.31	-0.01	+0.64	4.60

Tabla 3.6. Efecto de la protonación del anión tungstato sobre la carga parcial de metal [13].

En el W(VI), los precursores $[\text{MO}_3(\text{OH})]^-$ con h=7 están en el borde de la línea entre ambas coordinaciones (4 ó 6), mientras que los precursores h=6 $[\text{MO}_2(\text{OH})_2]^0$ aparecen inestables en coordinación tetraédrica [13].

El anión WO_4^{2-} tetraédrico, se encuentra en muchas estructuras cristalinas, siendo la longitud del enlace tungsteno-oxígeno alrededor de 1,78Å. Presenta el siguiente equilibrio en soluciones acuosas [31]:



Un ejemplo de esto lo constituye la estructura del tungstato de litio hidratado, $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 4/7\text{H}_2\text{O}$, en el cual se encuentran presentes aniones WO_4^{2-} y $\text{W}_4\text{O}_{16}^{8-}$. Este último consiste de 4 unidades octaédricas WO_6 unidas por las aristas (Figura 3.8). La fórmula puede escribirse como $\text{Li}_{14}(\text{WO}_4)_3(\text{W}_4\text{O}_{16}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [31].

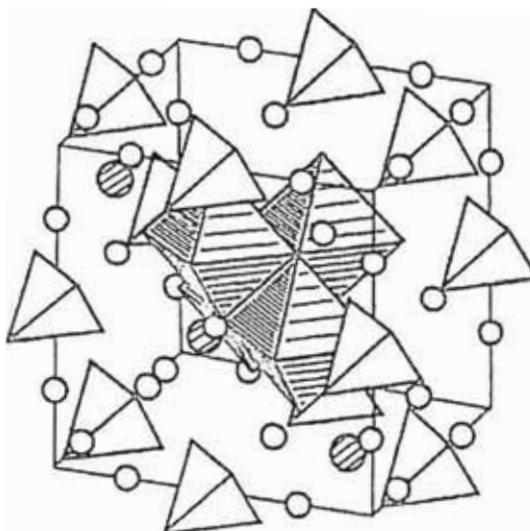


Figura 3.8. Estructura del $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 4/7\text{H}_2\text{O}$. Círculos sombreados: H_2O ; círculos vacíos: Li^+ ; tetraedros: WO_4^{2-} ; grupo de 4 octaedros: $\text{W}_4\text{O}_{16}^{8-}$.

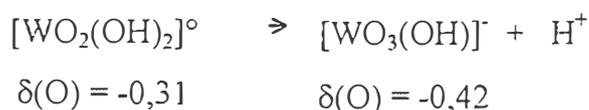
3.2.2.4. Soles y geles de óxidos de metales hexavalentes

El ácido túngstico coloidal es obtenido mediante adición de ácido clorhídrico a una solución de tungstato de sodio [32]. La acidificación puede llevarse a cabo mediante una resina de intercambio iónico [33] (ver apéndice 1), con la finalidad de obtener soluciones coloidales libres de iones extraños. Después del intercambio, se obtiene una solución clara, amarillenta, la cual progresivamente se enturbia convirtiéndose en un gel y luego en un precipitado al cabo de unas horas. Se obtiene un precipitado amarillo pálido, cuando la concentración de tungsteno es $<0,5\text{M}$, mientras que se obtiene un precipitado amarillo intenso a mayores concentraciones $>0,7\text{M}$. Según la referencia [34] el análisis estructural mediante difracción de rayos X muestra que el xerogel (ver apéndice 2) amarillo pálido corresponde al hidrato $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mientras que el amarillo intenso es el hidrato $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

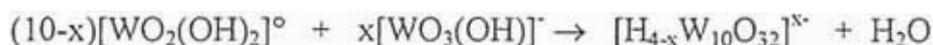
Según las referencias bibliográficas [13], [31] se plantean tres mecanismos de condensación, que se muestran a continuación.

Mecanismo 1 [13]:

El precursor h=6 formado por acidificación alrededor de pH=7 $[\text{WO}_2(\text{OH})_2]^\circ$ es capaz de cambiar su número de coordinación de 4 (tetraédrico) a 6 (octaédrico), debido a la alta carga parcial del átomo de tungsteno ($\delta(\text{W})=+0,64$). La adición de ligandos nucleófilos puede ocurrir de la siguiente forma:



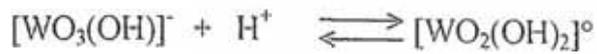
La adición y condensación de estos precursores tetraédricos dan lugar a isopolianiones:



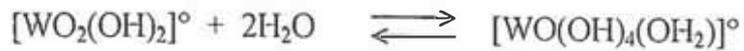
Mecanismo 2 [13]:

Como se mencionó anteriormente, la mayoría de isopolianiones experimentan un cambio en la coordinación del metal de 4 a 6, debido a que la protonación incrementa el carácter electrofílico del ión metálico (ver Tabla 3.6) prefiriéndose una coordinación mayor ya que ésto permite una mayor transferencia de carga hacia el metal. Las reacciones involucradas serían las siguientes:

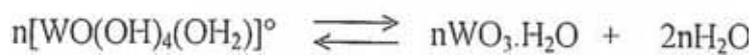




En esta etapa ocurre una expansión de la capa coordinativa del ión metálico, produciéndose:



La especie formada, polimeriza via oxolación, según:



Este proceso de polimerización se ilustra en la Figura 3.9.

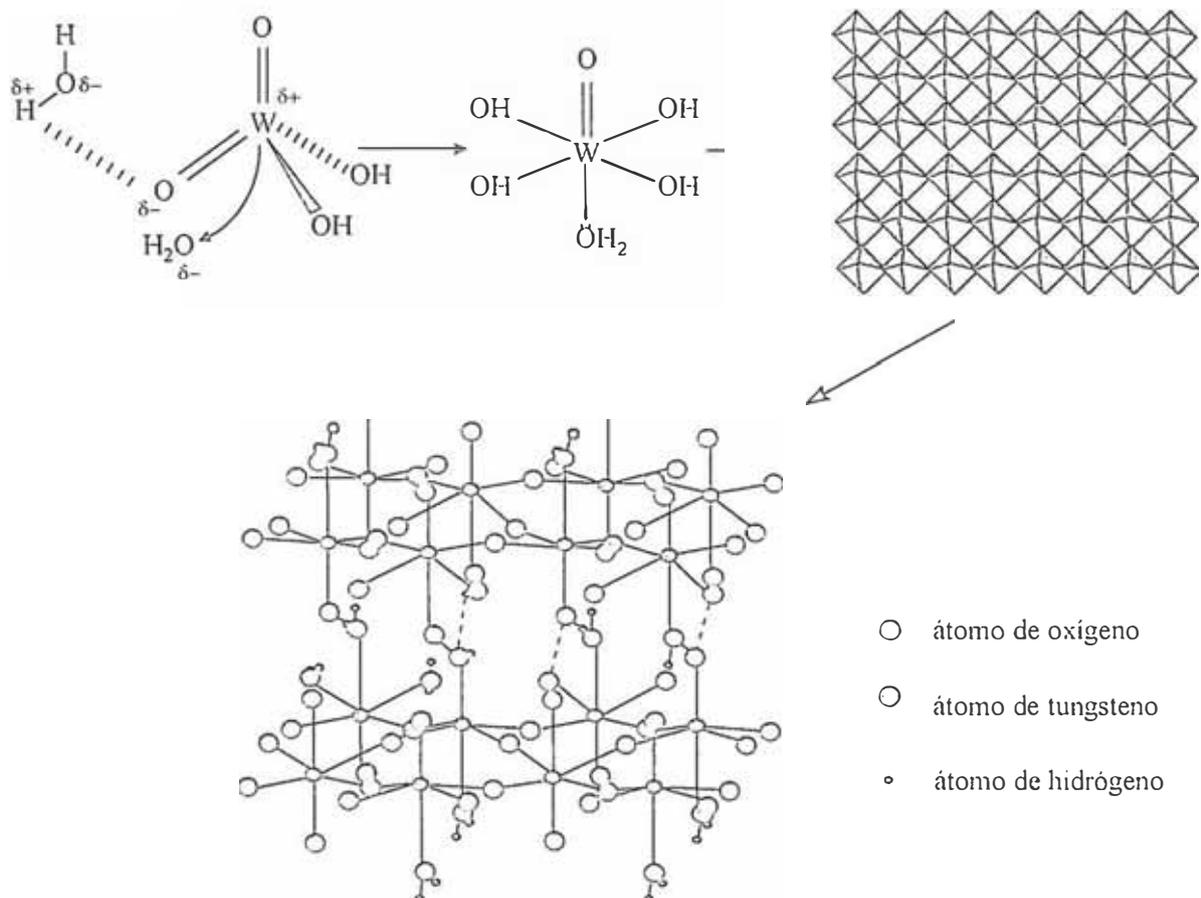
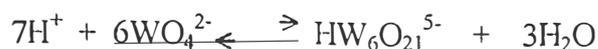


Figura 3.9. Mecanismo de formación del ácido politungsténico [13].

Mecanismo 3:

Antes de pH=6 el WO_4^{2-} condensa para formar el llamado “paratungstato A”, $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ según la reacción [31]:



La estructura de este paratungstato A no se conoce. Este paratungstato A forma lentamente el paratungstato B (o paratungstato Z), $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ según [31]:



La estructura del paratungstato B se muestra en la Figura 3.7.G, ampliada en la Figura 3.10. La estructura consiste en 12 unidades WO_6 que comparten aristas unos con otros para formar tres grupos tritungstatos, los que a su vez comparten vértices unos con otros hasta completar el anión. La estructura obtenida presenta una cavidad central, en la cual se encuentran los dos protones unidos a los átomos de oxígeno que están dentro de ella, lo que estabiliza la estructura abierta de la especie debido a la formación de enlaces de hidrógeno ($r_{\text{H-H}} = 2.22 + 0.02\text{Å}$) [16].

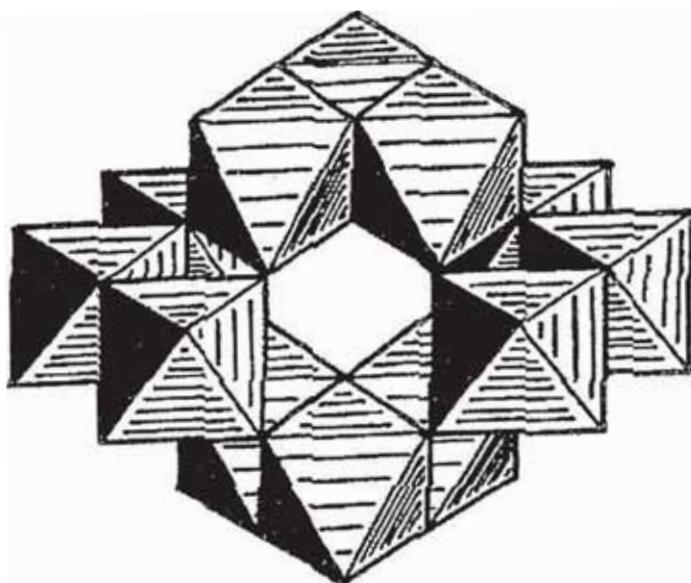
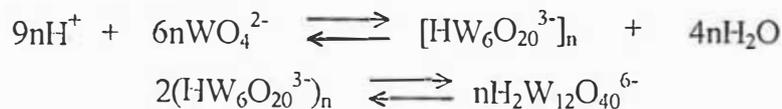
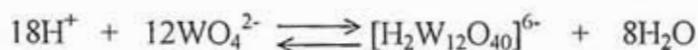


Figura 3.10. Estructura del anión paratungstato Z, $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$.

Con la adición de ácido a las soluciones de paratungstato, se obtiene el anión pseudo metatungstico $(HW_6O_{20}^{3-})_n$, el cual se transforma lentamente en anión metatungstato $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ según [31]:



Este último metatungstato también puede ser obtenido mediante la siguiente reacción [31]:



La estructura del anión metatungstato (Figura 3.7.H), ampliado en la Figura 3.11, consiste en 12 octaedros divididos en tres grupos tungstatos unidos por las aristas, los cuales a su vez se unen unos con otros por los vértices [16]. Esta estructura es isomorfa con la estructura α -Keggin correspondiente a los heteropolitungstatos [16]. Al igual que en el paratungstato B, la estructura obtenida presenta una cavidad central, en la cual se encuentran los dos protones unidos a los átomos de oxígeno que están dentro de ella, lo que estabiliza la estructura abierta de la especie debido a la formación de enlaces de hidrógeno ($r_{H-H} = 1.92 \pm 0.03 \text{ \AA}$) [16].

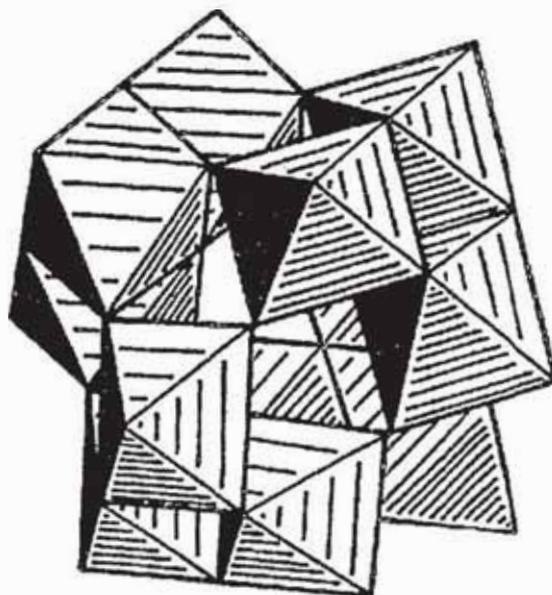


Figura 3.11. Estructura del anión metatungstato $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$.

En la Tabla 3.7 se presentan las dimensiones atómicas del anión metatungstato, investigada por difracción de neutrones y de rayos X [35-37].

$W-O_a$ (Å)	$W-O_t$ (Å)	M.....M (Å)
2.26	1.70	3.32-3.69

O_a oxígeno puente de la unidad W_3O_{10}

O_t oxígeno del eje en la especie W_3O_{10}

Tabla 3.7. Dimensiones atómicas del anión metatungstato [35-37].

El análisis de estas soluciones para WO_4^{2-} , $HW_6O_{21}^{5-}$ y $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$, puede estudiarse mediante medidas potenciométricas.

Las especies polianiónicas formadas de acuerdo a la proporción H:W, se muestran en la Tabla 3.8.

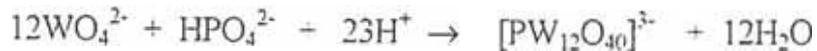
H:W	Especie
18:12	$H_2W_{12}O_{40}^{6-}$
9:6	$HW_6O_{20}^{3-}$, $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$, $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$
8:6	$[HW_6O_{21}]^{5-}$, $[H(W_6O_{20})_n]^{3n-}$
7:6	H_2WO_4 , $[W_6O_{21}]^{6-}$, $[HW_6O_{21}]^{5-}$, $[W_{12}O_{41}]^{10-}$
1,6:1	$[W_{10}O_{32}]^{4-}$

Tabla 3.8. Especies polianiónicas formadas de acuerdo a la proporción H:W del medio.

3.2.2.5. Heteropolitungstatos

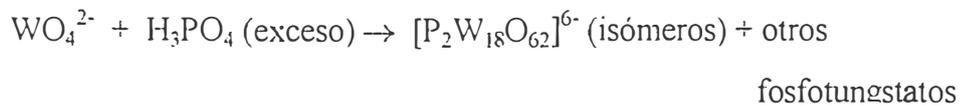
A continuación se describirán aquellos heteropolianiones de tungsteno formados a partir de soluciones acuosas especialmente aquellos que forman los átomos de tungsteno con el fósforo [16].

El método de síntesis en soluciones acuosas involucra la acidificación de las soluciones que contienen los oxoaniones simples y los heteroátomos necesarios [16], [31].



Aunque la estequiometría indicada nos proporciona una guía para el proceso de síntesis, en algunos casos como aquel en el que el heteroátomo se encuentra en exceso, será necesario un control de la temperatura y del pH para que se produzca la formación del heteropolianión [16]:

T eb.



Los heteropoliácidos pueden ser preparados también por intercambio iónico y por precipitación con H_2SO_4 [16].

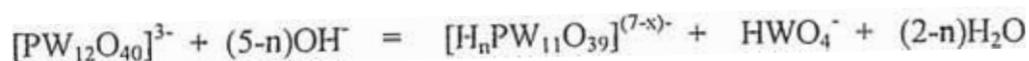
Existen probablemente más heteropolianiones de W con P que con cualquier otro heteroátomo. La Tabla 3.9 lista los fosfotungstatos que han sido determinados.

El ácido fosfotúngstico es preparado fácilmente mediante la acidificación de las mezclas fosfato-tungstato [38]. En solución acuosa el ácido está completamente disociado. Mediante técnicas de difracción de rayos X o de neutrones, han sido determinados cuatro hidratos, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 5, 6, 21$ y 29 [35],[37],[39].

Proporción W:P	Fórmula
12	$\alpha\text{-[PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$
11	$\alpha\text{-[PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$
10.5	$[\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{71}]^{6-}$
10	$[\text{PW}_{10}\text{O}_{36}]^{7-}$
9.5	$[\text{P}_2\text{W}_{19}\text{O}_{69}]^{14-}$
9	$\alpha\text{-[PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$
	$\beta\text{-[PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$
	$\alpha\text{-[P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$
	$\beta\text{-[P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$
8.5	$\alpha_1\text{-[P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$
	$\alpha_2\text{-[P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$
	$\beta\text{-[P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$
8	$\alpha\text{-[P}_2\text{W}_{16}\text{O}_{59+x}\text{H}_{2x}]^{12-}$
6	$\alpha\text{-[P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{47+x}\text{H}_{2x}]^{12-}$
	$[\text{HP}_3\text{W}_{18}\text{O}_{66}]^{8-}$
3	$([\text{PW}_3\text{O}_{13}]^{3-})_n$
2.5	$[\text{P}_2\text{W}_5\text{O}_{23}]^{6-}$
2	$[\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{40}]^{12-}$

Tabla 3.9. Relación de los heteropolitungstos de acuerdo a la proporción W:P [16].

Algunas reacciones características de estos heteropoliácidos P-W, se presentan debido a cambios del pH del medio, así tenemos por ejemplo que en solución acuosa, el PW_{12} tiene un rango de estabilidad limitado pues a $\text{pH}=1.6\text{-}2$, se convierte rápidamente a PW_{11} [16]:



Las soluciones de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ parecen ser estables entre $\text{pH}=2$ y 6. La

acidificación de estas soluciones con y sin adición de WO_4^{2-} , da lugar a la formación de $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ y/o $[\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}]^{6-}$ [16].

En la Figura 3.12 se muestra el equilibrio de estas especies en los diferentes medios:

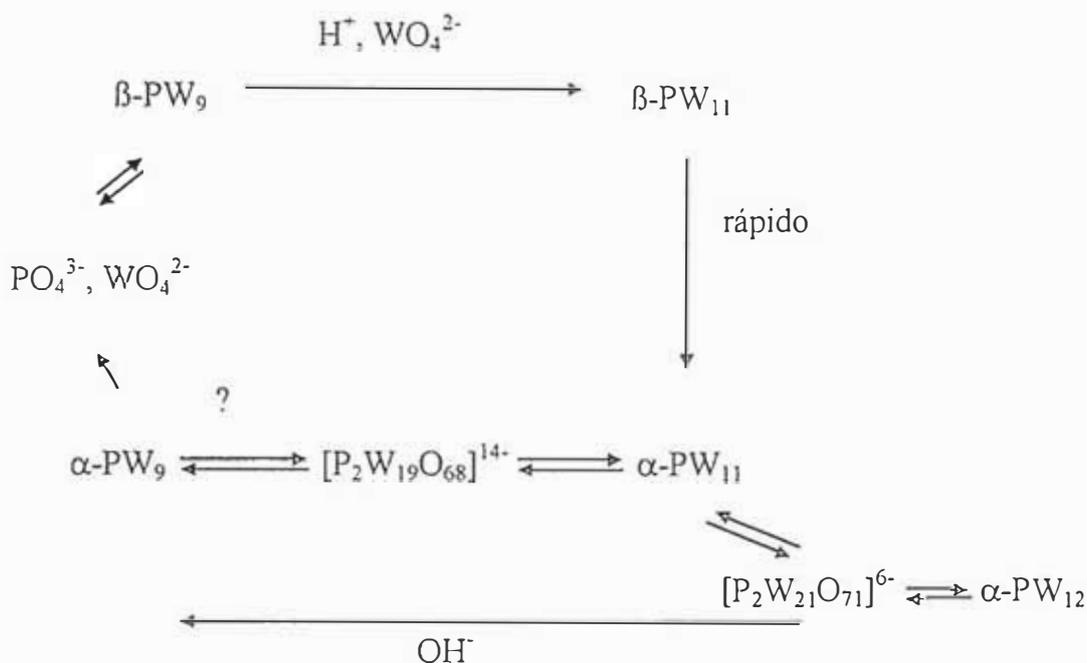


Figura 3.12. Equilibrio de los Fosfotungstatos [16].

La estructura ilustrada en la Figura 3.13 fue la primera reportada por Keggin [40] en 1933 para el ácido 12-fosfotúngstico y ha sido confirmada y refinada mediante otras determinaciones estructurales. Se conocen por lo menos dos isómeros de la estructura Keggin y comúnmente nos referimos al de la Figura 3.13, como el isómero α . La estructura tiene simetría T_d y está basada en un tetraedro central PO_4 rodeado por 12 WO_6 , acomodados en 4 grupos de tres octaedros unidos por los lados y vértices, W_3O_{10} . Estos grupos están unidos por las esquinas unos a otros y a la vez enlazados al tetraedro central PO_4 . Se han realizado estudios de difracción de neutrones de tres compuestos de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con $n = 6, 29$ y 21 [35],[37],[39]. Los resultados de estos trabajos se resumen en las Tablas 3.10-3.13:

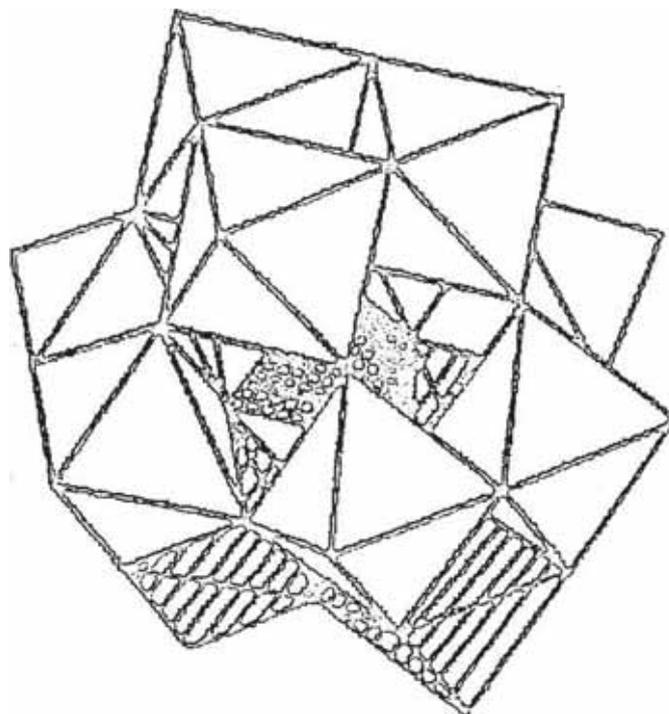


Figura 3. 13. Estructura Keggin de los aniones α - $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ [31].

Evans [41], ha clasificado 4 tipos de estructuras comunes para los heteropolianiones de W:

Tipo A: Tiene los aniones bajo una estructura de red cúbica de cuerpo centrado ($a \sim 12 \text{ \AA}$, $z=2$) con el anión central a 90° de sus ocho vecinos. Esta es la estructura original de Keggin “ $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$ ”, aunque recientemente se ha demostrado que la molécula es hexahidratada. La estructura tipo A es una de las más compactas de los arreglos de Keggin dando un volumen molecular de $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ de 685 \AA^3 .

Tipo B: Tiene los aniones bajo una estructura de red cúbica de cara centrada o pseudocúbica ($a \sim 23 \text{ \AA}$, $x=8$), cada anión está a 90° de sus vecinos. La estructura es abierta “ $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ ” y acomoda alrededor de 30 moléculas de agua por anión. Las fórmulas están generalmente escritas con 29 H_2O , aunque este número no se ha precisado.

Tipo C: Esta estructura es hexagonal y parece ser común para las sales con 4,5,6 iones K^+ , Rb^+ o NH_4^+ . Ejemplos: $K_4SiW_{12}O_{40} \cdot 20H_2O$, $K_2W_{12}O_{40} \cdot 20H_2O$, etc.

Tipo D: Presenta una estructura de red cúbica simple con cada anión a 90° de sus seis vecinos. Esta estructura se observa en sales con 7, 8 o 9 K⁺, Rb⁺ o NH₄⁺. Ejemplo: Rb₆H₂[CoW₁₁Co(OH₂)O₃₉].19H₂O .

Todos los aniones Keggin tienen una banda ultravioleta de transferencia de carga a 260 nm ($\epsilon_{\text{max}} \sim 5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), esta banda está mejor resuelta para el PW₁₂ que para cualquier otra especie [42]. El modo stretching del P-O T_2 se observa como un pico intenso a 1080 cm⁻¹ para el [PW₁₂O₄₀]³⁻, la cual se desdobra en dos picos (1085, 1040 cm⁻¹) para el [PW₁₁O₃₉]⁷⁻.

3.2.2.6. Aplicaciones de los heteropolianiones W-P

Entre las diferentes aplicaciones de los heteropolianiones de tungsteno (p.e. ácido fosfotúngstico) se encuentran:

Biología:

- El ácido fosfotúngstico actúa como precipitante de las proteínas, y como reactivo analítico para proteínas, alcaloides y purinas. Otros heteropolianiones de tungsteno se utilizan en la determinación de ácido úrico y colesterol [38].
- El PWA se utiliza como tinte de material biológico para su observación en microscopía electrónica [43].

Catálisis:

- La aplicación de los heteropolianiones W-P incluye la catalización de procesos como: oxidación del propileno e isobutileno a ácido acrílico, ácido metacrílico, y amoxidación del acetonitrilo [44]; oxidación de hidrocarburos aromáticos [45]; polimerización de olefinas y epoxidación; hidrodesulfuración, etc. [46].

Otras Aplicaciones:

- El ácido fosfotúngstico y el fosfomolibdínico son excelentes conductores protónicos y además, en estado sólido ambos son electrocromicos, como consecuencia de la formación de sus especies reducidas llamadas "heteropoliazules"[47-51].

4. TEORIA DEL ELECTROCROMISMO

Los materiales electrocromicos (ME) conjuntamente con los termocromicos (MT), los fotocromicos (MF) y los cristales líquidos dispersivos (CLD), conforman los llamados materiales cromogénicos, es decir aquellos materiales que pueden variar sus propiedades ópticas en función a los cambios en el campo eléctrico (ME), temperatura (MT) e intensidad de luz (MF), respectivamente [52].

Un material exhibe efecto electrocromico cuando es posible cambiar su transmitancia óptica de forma persistente y reversible al aplicársele un potencial externo. El fenómeno es particularmente rápido cuando se efectúa en presencia de un electrolito.

El efecto electrocromico fue descubierto inicialmente en el WO_3 [3] y ha sido observado también en otros óxidos de metales de transición como se señala en la Figura 4.1 [50]. Experimentalmente se pueden distinguir dos tipos de coloración. Algunos materiales se oscurecen al aplicarles un potencial negativo respecto a la solución. Estos se denominan catódicos. Cuando la coloración ocurre bajo un potencial positivo, el material se denomina electrocromico anódico.

4.1. FISICOQUIMICA DE LA INTERCALACION

4.1.1. TEORIA FISICOQUIMICA DE LA INTERCALACION

Los procesos de intercalación (*) electroquímica de iones en electrodos han sido bastante estudiados. En 1973, Steele y Armand [55] propusieron su utilización como componente activo en baterías secundarias (recargables). Estos materiales están formados por estructuras rígidas con cavidades energéticamente favorables para la inserción de iones, los cuales solo producen menores cambios en la red durante la inserción y extracción iónica. El estudio de los electrodos de intercalación se realiza en una celda electroquímica de tres electrodos, el electrodo de trabajo está constituido por el material de intercalación depositado sobre un conductor electrónico (en nuestro caso óxido de indio dopado con estaño: ITO). En esta celda de inserción iónica, el electrolito no participa en ninguna reacción, su única función es la de ser una barrera electrónica y medio de transporte para los iones.

Para el estudio termodinámico de la intercalación identificamos dos interfases en el sistema: conductor metálico/óxido y óxido/electrolito (ver Figura 4.2). Cada una de las fases, esto es, conductor metálico (metal:M), óxido (ox) y electrolito (E), son caracterizados por sus potenciales químicos μ_i [55].

Conductor (M) Oxido (ox) Electrolito (E)

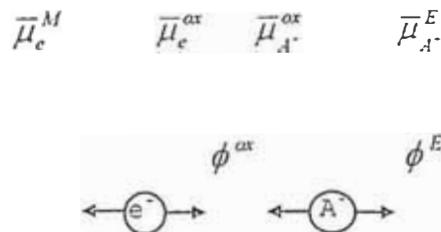


Figura 4.2. Potenciales electroquímicos e interfases [55]

(*) Usualmente la palabra “intercalación” se utiliza para procesos de inserción electroquímica en materiales de estructura de capas [50]. En este trabajo usaremos la palabra intercalación sin distinguir el tipo particular de estructura del material huésped.

El potencial electroquímico de una especie "i" en una fase "α", $\bar{\mu}_i^\alpha$ está definido por

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha \quad (4.1)$$

donde z_i es el número de carga, μ_i^α es el potencial químico de la especie i en la fase α y ϕ es el potencial galvánico presente en la interfase. En condiciones de equilibrio termodinámico se cumple la igualdad de los potenciales electroquímicos:

$$\bar{\mu}_e^M = \bar{\mu}_e^{ox}; \quad \text{y} \quad \bar{\mu}_{A^+}^{ox} = \bar{\mu}_{A^+}^E \quad (4.2)$$

Para la fase metálica (M) se define nivel de Fermi π por la relación:

$$\bar{\mu}_e^M = -F\pi \quad (4.3)$$

Combinando las ecuaciones (4.1)-(4.3) se encuentra que la diferencia de potencial ε entre el electrodo metálico y el electrolito será:

$$\varepsilon = (\pi - \phi^E) = -\frac{(\mu_{A^+}^{ox} + \mu_e^{ox})}{F} + \frac{\mu_{A^+}^E}{F} \quad (4.4)$$

El segundo término de la derecha de la ecuación (4.4) representa el potencial del catión en el electrolito. Este valor puede eliminarse si se utiliza un electrodo de referencia cuya composición química es la misma que el ión metálico que contiene el electrolito.

Por lo tanto el potencial de la celda estará dado por:

$$\varepsilon = -(\mu_{A^+}^{ox} + \mu_e^{ox})/F \quad (4.5)$$

El potencial electroquímico de la especie A^+ en el electrodo de intercalación (ox) $\mu_{A^+}^{ox}$ puede ser analizado estadísticamente. Supongamos que existen N_o sitios en la estructura del sólido disponibles para la inserción y que son ocupados por N cationes A^+ .

Si consideramos que todos los sitios son idénticos y que los cationes insertados no interactúan entre sí, el número de estados será:

$$\Omega = \frac{N_o!}{N!(N_o - N)!} \quad (4.6)$$

La función de partición Z se define como:

$$Z = \sum_j e^{-U_j/kT} \Omega(U_j) \quad (4.7)$$

donde U_j es la energía del estado " j ", k es la constante de Boltzman y T la temperatura.

Considerando que todos los sitios de intercalación tienen la misma energía U , entonces la energía del sistema será $U_j = NU$ y la función de partición Z que se obtiene será:

$$Z = \frac{N_o!}{N!(N_o - N)!} e^{-NU/kT} \quad (4.8)$$

El potencial químico puede obtenerse a partir de la función de Helmholtz por:

$$\mu_{A^+}^{ox} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \quad (4.9)$$

que utilizando la aproximación de Stirling $\ln N! \approx N \ln N - N$ se reduce a :

$$\mu_{A^+}^{ox} = \mu_{A^+}^o + RT \ln \left(\frac{N}{N_o - N} \right) \quad (4.10)$$

donde $\mu_{A^+}^o$ es el potencial químico de la especie A^+ en condiciones estándar y R es la constante universal de los gases.

La fracción molar r de iones insertados será:

$$\frac{N}{N_o} = r \quad (4.11)$$

Reemplazando las ecuaciones (4.10) y (4.11) en la ecuación (4.5) obtenemos que el potencial del electrodo en el estado de intercalación r es:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1-r}{r} \right) - \frac{\mu_c^{ox}}{F} \quad (4.12)$$

donde ε^o es el potencial estándar. Esta ecuación es conocida como la ecuación de Armand [55]. En la literatura existente sobre baterías, las curvas ε vs r se denominan *curvas de descarga*.

En la deducción de la ecuación (4.12) no se han incluido los efectos de interacción electrostática entre los iones insertados. Si se considera una interacción débil entre ellos, se puede hacer una aproximación considerando una distribución random de pares de iones con energía de interacción U_p . Con esta aproximación la ecuación de Armand incluirá un término de *interacción* proporcional a r [55].

Incluyendo éste término de interacción como $f(r-0.5)$, la ecuación (4.12) se convierte en:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{F} \left[\ln\left(\frac{1-r}{r}\right) - f(r-0.5) \right] - \frac{\mu_c^{ox}}{F} \quad (4.13)$$

donde se ha agregado el valor 0.5f por conveniencia, a costa del valor de ε° . El parámetro f recibe el nombre de *parámetro de interacción*. Observamos que cuando $r = 0.5$:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{\mu_c^{ox}}{F} \quad (4.14)$$

A partir de la ecuación (4.13) podemos deducir que para pequeños valores de r se cumple:

$$\frac{d\varepsilon}{d \ln r} = -\frac{RT}{F} - \frac{1}{F} \frac{d}{d \ln r} (\mu_c^{ox}) ; r \rightarrow 0 \quad (4.15)$$

La importancia de la ecuación (4.15) es que si graficamos la curva ε vs $\ln r$ nos permite evaluar la influencia del potencial químico electrónico μ_c^{ox} en el proceso de intercalación. Para ésto evaluamos la pendiente de la curva en los momentos iniciales de la intercalación.

Como un ejemplo de este método, en la Figura 4.3 mostramos las *curvas de descarga* de dos películas electrocromáticas de dióxido de Titanio TiO_2 y dióxido de Titanio dopado con flúor $\text{TiO}_2:\text{F}$. Se observa que para pequeños valores de r las pendientes de ambas curvas son diferentes, lo cual indica una diferencia notable de los potenciales electroquímicos de los electrones en cada material.

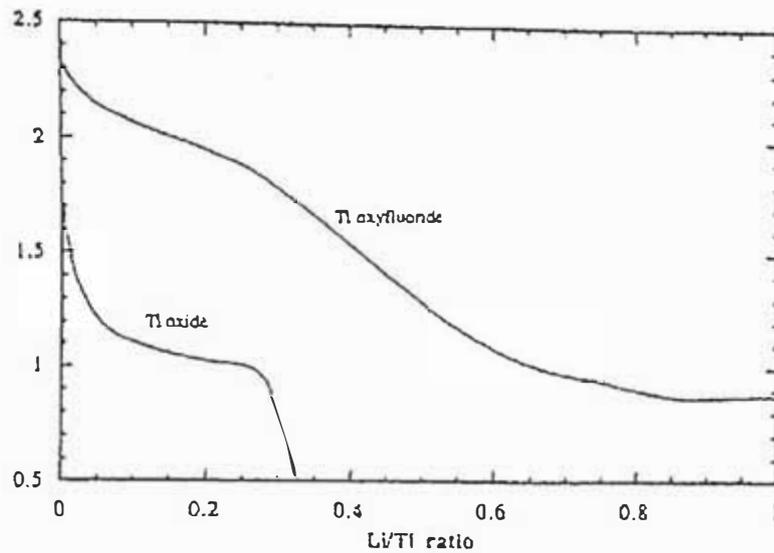


Figura 4.3. Curvas de descarga para el dióxido de titanio y el oxifluoruro de Titanio [55].

Partiendo de la ecuación (4.13), podemos derivar la expresión:

$$\frac{dr}{d\varepsilon} = -\frac{F}{RT} \frac{r(1-r)}{1 + fr(1-r)} \quad (4.16)$$

En la deducción de la ecuación anterior se ha considerado una débil variación del potencial electroquímico electrónico con r , es decir: $\frac{d\mu_e^{ox}}{dr} = 0$.

Es fácil ver de la ecuación (4.16) que si la *constante de interacción* f es menor que -4 , entonces $\frac{d\varepsilon}{dr} = 0$ para algún valor de r , lo cual significa que la *curva de descarga* ε vs r mostrará una zona horizontal. La interpretación física de la *constante de interacción* f es muy importante. Si el valor de f es menor que -4 , la interacción entre iones producirá una condensación, o cambio de fase cuando se alcance un determinado valor de intercalación r [55].

En este análisis teórico, la voltametría cíclica tendrá una interpretación distinta a la que es usual en procesos redox. La aplicación de un potencial lineal del tipo $\varepsilon = \varepsilon_0 + vt$, nos permite re-escribir el primer miembro de la ecuación (4.16) como:

$$\frac{dr}{d\varepsilon} = \frac{dr}{dt} \frac{dt}{d\varepsilon} = \pm \frac{1}{v} J \quad (4.17)$$

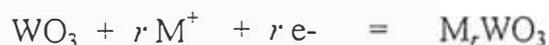
donde J es la densidad de corriente. De las ecuaciones (4.16) y (4.17) obtenemos

$$J = \pm \frac{vF}{RT} \frac{r(1-r)}{1 + fr(1-r)} \quad (4.18)$$

La resolución simultánea de las ecuaciones (4.13) y (4.18) nos permite trazar la curva J - ε en procesos de intercalación iónica. Es necesario resaltar que estas ecuaciones son válidas siempre y cuando se realicen en condiciones de equilibrio termodinámico, es decir con valores muy pequeños de la velocidad de barrido v [55].

4.2. BRONCES

Desde un punto de vista químico se han estudiado las reacciones involucradas en el proceso de intercalación para una película de WO_3 describiéndose de la siguiente manera:



con $\text{M}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$.

Se espera que en el compuesto $\text{M}_r \text{WO}_3$, los iones metálicos M^+ se encuentren en los espacios formados entre los octaedros de WO_6 que comparten las esquinas según la Figura 4.4. Este tipo de estructura, se presentan en los llamados “bronces” [56].

Los bronce, son compuestos no estequiométricos de óxido de tungsteno y de otros metales de transición, los cuales presentan brillo, color y apariencia metálica, aunque no necesariamente exhiben conducción metálica [56].

Las estructuras de los bronce de tungsteno se construyen a partir de la compartición de las esquinas de los octaedros que conforman el WO_6 . Estos se acomodan en diferentes formas y se muestran en la Figura 4.4.

Específicamente el litio forma una serie de bronce de tungsteno que presentan estructuras isomorfas y son de color azul oscuro y azul-violeta. Se ha encontrado que las dimensiones de la celda unitaria de la fase perovskita cúbica es función lineal de su composición Li_xWO_3 [31].

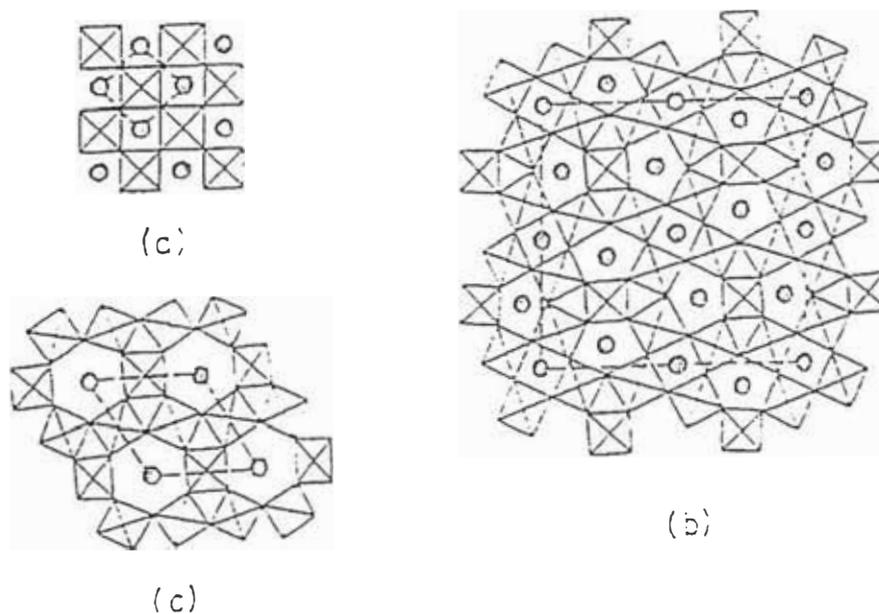


Figura 4.4. Estructura de los bronce de Tungsteno, (a) perovskita, (b) tetragonal y (c) hexagonal [56].

El lado "a" de la celda unitaria cambia con el grado de intercalación r según [31]:

$$a(\text{Å}) = 3,7856 - 0,134 r$$

cuando r varía entre 0,3 y 0,6.

En este caso el tamaño de la celda unitaria (ver Figura 4.5) decrece con el incremento en r [31].

Teniendo en cuenta que la coloración de los bronce de tungsteno es similar a las que se obtienen en las películas electrocrómicas de WO_3 , podemos pensar que durante el proceso de intercalación electroquímica, los iones litio ocupan las mismas posiciones en la red que las que se tiene en los bronce.

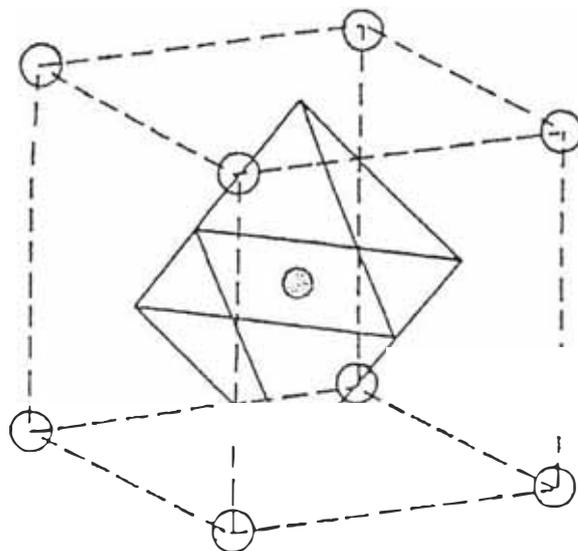


Figura 4.5. Celda unitaria del bronce de tungsteno mostrando la posición del litio.

○ Átomos de litio, ⊙ Átomo de tungsteno [31].

5. METODO DE FABRICACION DE LOS RECUBRIMIENTOS

5.1. PROCESO SOL-GEL CONVENCIONAL

Sol-gel es un proceso relativamente nuevo cuya versatilidad permite la fabricación de un gran número de materiales de manera sencilla tales como materiales cerámicos avanzados y películas delgadas para aplicaciones ópticas [24].

La idea fundamental de este proceso fue reemplazar las técnicas clásicas de alta temperatura por un proceso que se realice a temperaturas menores y en el cual sea posible formar una red vidriosa mediante polimerización de compuestos apropiados (monómeros) a baja temperatura.

La química del proceso sol-gel se basa en la hidrólisis y condensación de precursores moleculares. Esta hidrólisis o condensación puede ser acelerada o retardada mediante el empleo de catalizadores ácidos o básicos apropiados. Durante el primer paso de la reacción, se forma un gel microporoso de gran área superficial mediante una secuencia compleja de polimerización, formación del sol, gelación y secado del gel. El segundo paso que ha sido estudiado en gran detalle consiste en la evaporación del agua de la estructura del gel mediante calentamiento prolongado, dando como resultado estructuras vítreas no porosas [14].

La Figura 5.1 presenta el esquema de las rutas de fabricación que se podrían seguir en el proceso Sol-gel.

Las etapas enumeradas se encuentran descritas a continuación:

Etapas 1: Hidrólisis de sales inorgánicas en soluciones acuosas.

Etapas 2: Proceso de condensación. Formación y estabilización del sol (ver apéndice 2), dando lugar a la formación de agregados de soles y posteriormente geles.

Etapa 3: Crecimiento de "clusters" que al unirse unos a otros dan lugar a un gel. Las reacciones químicas que producen la gelificación, continúan posteriormente produciendo cambios graduales en la estructura y propiedades del gel.

Etapa 4: Ocurren reacciones químicas después del punto gel (ver apéndice 2), produciendo endurecimiento y contracción de la estructura polimérica.

Etapa 5 y 6: Etapa de secado del gel. Evaporación del líquido en el interior del gel y difusión del vapor hacia el exterior.

Etapa 7: Obtención de geles secos, esto es aerogeles o xerogeles (ver apéndice 2).

Etapa 8: Ocurre un proceso de sinterizado viscoso.

Etapa 9: Formación de un material cerámico.

Etapa 10: Formación de una película densa.

Etapa 11: Obtención directa de diversos materiales a partir del estado de gel (monolitos, películas, fibras, polvos, etc.) mediante un control en su composición y estructura.

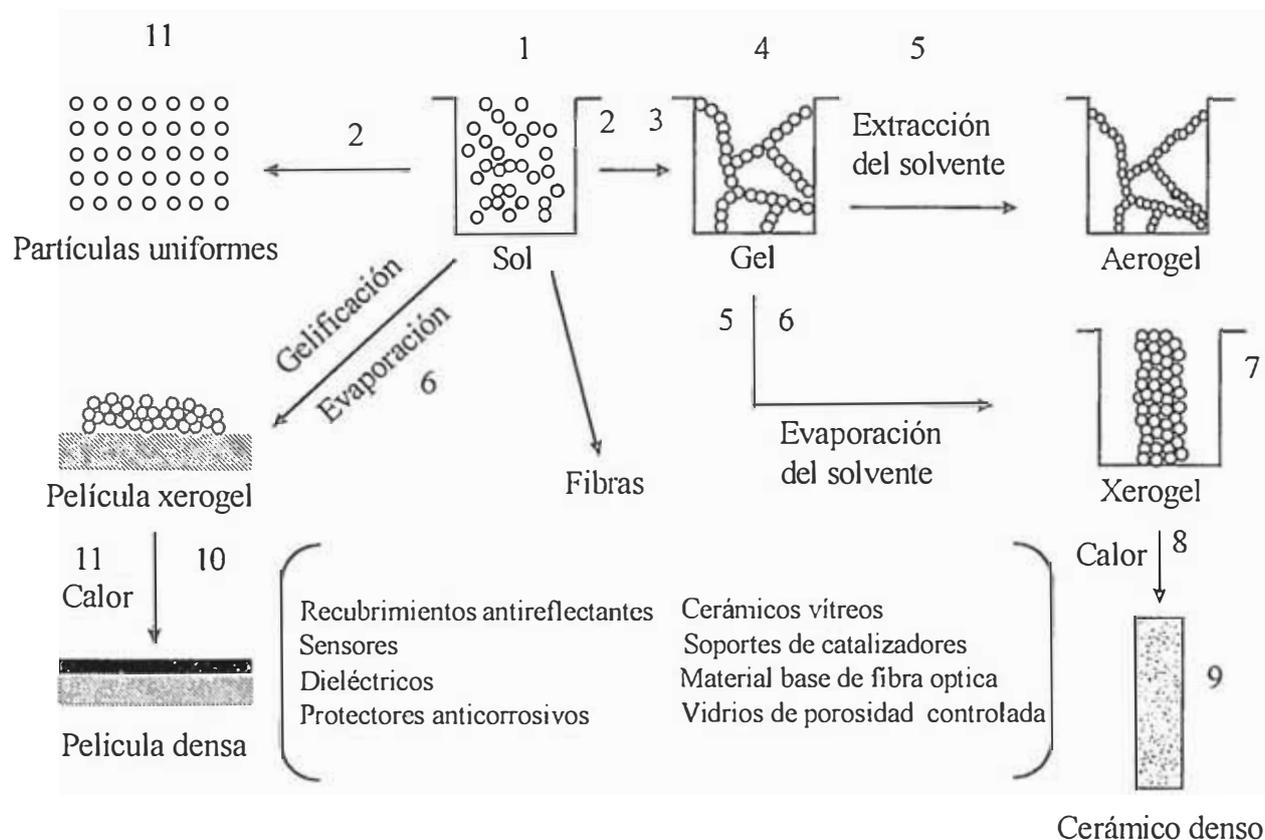


Figura 5.1. Esquema del Proceso Sol-gel [24].

Normalmente la fabricación de películas delgadas de óxidos de metales de transición por Sol-gel se realiza mediante la técnica “dip-coating”, que consiste en la inmersión de un sustrato en el gel, seguido de la evaporación del solvente para la obtención del xerogel y posteriormente un calentamiento prolongado para la obtención del óxido. Detalles sobre este proceso, se encuentran en las referencias [8],[9],[13],[24],[57].

En este trabajo se ha hecho una modificación del procedimiento del Sol-gel convencional que consiste en el pulverizado del gel. Hemos denominado esta técnica “Spraygel”.

5.2. TECNICA "SPRAYGEL"

El esquema presentado en la Figura 5.2, muestra el sistema de pulverización empleado en este trabajo para la fabricación de los recubrimientos de óxido de tungsteno y óxido de tungsteno fosforado. El equipo consiste básicamente en una cámara de vidrio (v), el cual sirve de colector para el reciclaje de la solución y dentro del cual se encuentra el pulverizador (p); una tobera superior de vidrio (t) por donde ascienden las gotas más pequeñas hasta llegar a un sustrato caliente, sobre el cual se produce la reacción pirolítica. El conjunto cámara y tobera, está acoplado a un sistema móvil (s). La presión y el flujo de gas portador se controlan mediante un manómetro (m) y flujómetro (f) respectivamente, conectados al equipo [1-7], [10], [11], [46].

El gel de ácido politungsténico preparado de acuerdo a la referencia [33] fue pulverizado sobre un sustrato de vidrio caliente. Teniendo en cuenta las etapas de un proceso sol-gel convencional descritas anteriormente podríamos describir el proceso en las siguientes etapas (ver Figura 5.3):

- a. Después de un tiempo de haber comenzado la polimerización, una gota del gel pulverizado avanza verticalmente hacia el sustrato empezando un proceso de gelificación acelerado por el incremento de la temperatura. La ecuación que describe el tiempo de gelificación es [24]:

$$t_g = A' + B' \exp \frac{E_a}{KT} \quad (5.1)$$

donde E_a es una energía de activación, K la constante de Boltzman, T la temperatura y A' , B' son constantes.

- b. El proceso de secado es acelerado por el alto gradiente de temperatura que atraviesa la gota. En esta etapa, la pérdida de masa puede ser representada por la ecuación de evaporación [24]:

$$\frac{dV_E}{dt} = k(p_v - p_a) \quad (5.2)$$

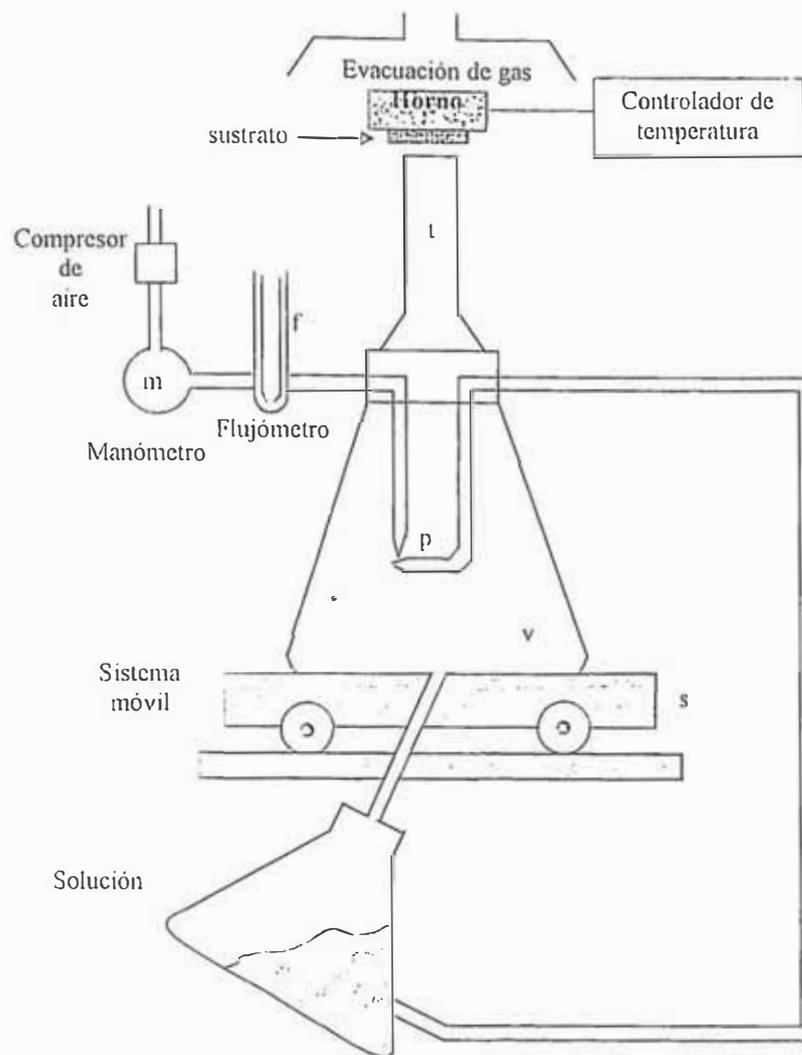


Figura 5.2. Esquema del equipo de pulverización para la deposición de las películas [5].

donde V_E : volumen evaporado.

p_V : Presión de vapor del solvente.

p_A : Presión atmosférica.

Hasta donde sabemos no existe en la literatura un estudio sobre el proceso de secado de un gel en las condiciones especiales que produce la pulverización, donde cada gota puede considerarse como una partícula esférica aislada, recorriendo una zona de altas temperaturas (alrededor de 430°C).

Sin embargo es razonable suponer que debido a la rapidez del proceso, se producirán geles viscosos de estructura poco ordenada en comparación con los obtenidos en procesos de secado lento.

- c. Bajo las condiciones de pulverización de este trabajo, las gotas alcanzan el sustrato en estado viscoso. Esto se observa por el estudio morfológico obtenido por microscopia. Por lo tanto podemos deducir que la etapa de solidificación final ocurre sobre el sustrato. El estudio de la dinámica del crecimiento de la película deberá hacerse según la teoría de sinterizado viscoso [24].

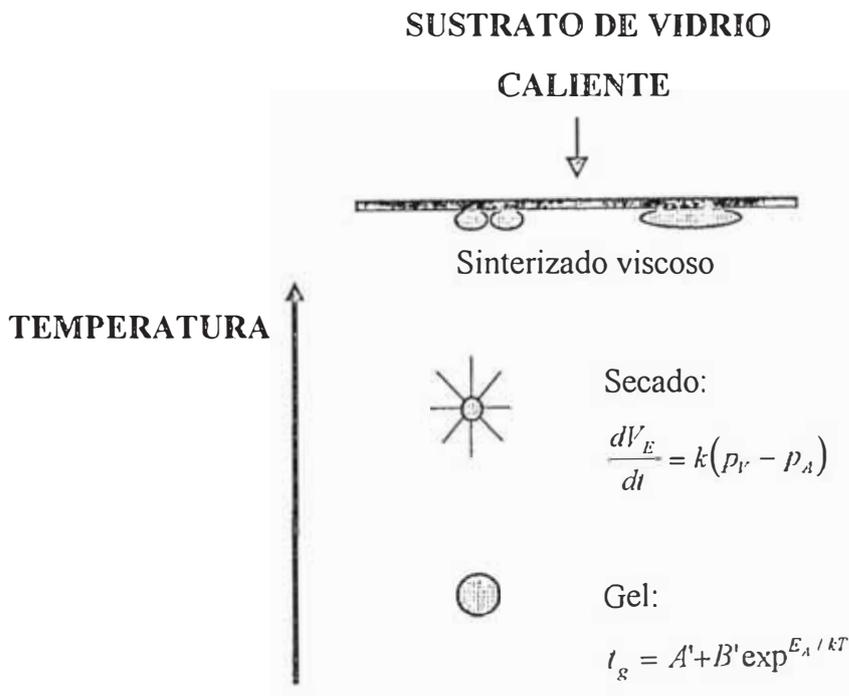


Figura 5.3. Esquema del trayecto de la gota en el proceso "Spraygel".

6. DESCRIPCION TEORICA DE LAS TECNICAS DE CARACTERIZACION

6.1. MEDIDA DEL PESO MOLECULAR DE POLÍMEROS POR DISPERSIÓN DE LUZ [58][59]

El monitoreo y control de cada uno de los pasos del proceso Sol-gel es de suma importancia para la obtención de las propiedades físicas y químicas del material que se desea fabricar. En particular, es posible seguir el proceso de polimerización del gel mediante una técnica conocida como dispersión de luz (light scattering). El principio en que se basa es la variación de la intensidad de un haz de luz en diferentes direcciones, cuando atraviesa un gel. Este fenómeno se conoce como dispersión de Rayleigh. A partir de la teoría de la dispersión podemos calcular el peso molecular de las partículas y obtener algunas ideas sobre su forma. En la Figura 6.1 se muestra un diagrama del experimento. El procedimiento consiste en hacer incidir un haz de luz monocromático a través de la celda y medir la intensidad de la luz dispersada como una función del ángulo de dispersión φ y como función de la longitud de onda.

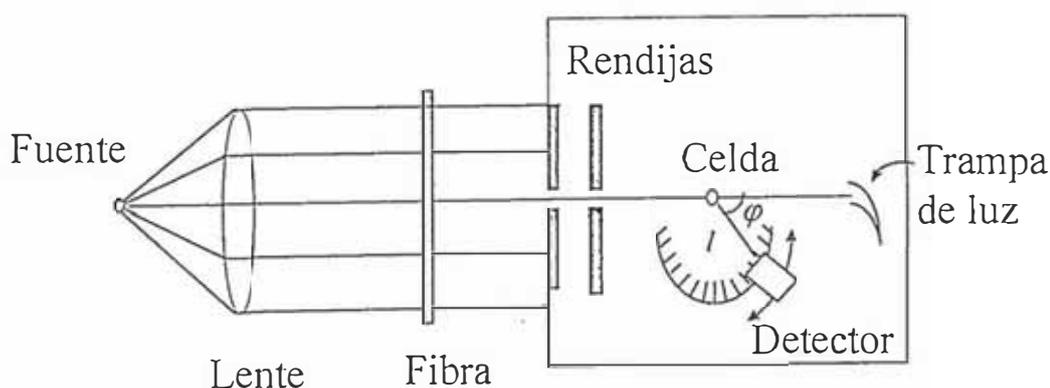


Figura 6.1. Esquema de un aparato de dispersión de luz [59].

La relación de Rayleigh está definida por

$$R_{\varphi} = \frac{l^2 I_{\varphi} \tilde{N}}{I_o} \quad (6.1)$$

donde l es la distancia del detector a la celda, I_φ es la intensidad dispersada total a un ángulo φ , I_o es la intensidad del haz incidente y $\tilde{N} = N/V$ número de moléculas por unidad de volumen.

La ecuación que nos relaciona este parámetro con el peso molecular del polímero:

$$R_\varphi = KM\tilde{c}_p(1 + \cos^2 \varphi) \quad (6.2)$$

donde K es una constante de dispersión, M es el peso molecular del polímero y \tilde{c}_p es la concentración del polímero.

El valor de R_φ puede calcularse a partir de la ecuación (6.1) de modo que, como se conoce φ , podemos calcular peso molecular del polímero M .

6.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL

6.2.1. ESPECTROSCOPIA DE TRANSMITANCIA Y REFLECTANCIA INFRARROJA

La espectroscopia infrarroja es una técnica muy sensible para determinar absorciones moleculares tanto en sólidos como en líquidos. La frecuencia de absorción de una especie puede ser modificada de acuerdo al contorno de la molécula absorbente esto es particularmente notorio en sólidos, donde los grados de libertad de las moléculas están limitados por la interacción con los demás átomos del sólido [60].

La espectroscopia infrarroja ha demostrado ser más eficaz que los rayos X para identificar especies, porque mientras la radiación IR es absorbida a nivel molecular, la difracción de rayos X necesita cristalinidad del sólido. Es por ello que la espectroscopia IR es útil para el análisis de materiales amorfos.

Idealmente la reflectancia infrarroja se utiliza para determinar la absorción en películas delgadas. Este método es particularmente útil si se realiza bajo las siguientes condiciones [55]:

- a) El ángulo de incidencia de la radiación debe ser el máximo posible (ángulo rasante).
- b) La muestra debe ser depositada sobre un sustrato metálico de alta reflectancia como el aluminio.
- c) La radiación incidente debe estar polarizada en el plano de incidencia (p-polarizado).
- d) La película debe ser suficientemente plana para evitar pérdidas en la intensidad detectada por efecto de la dispersión.

Bajo estas condiciones se pueden identificar picos de absorción con alta resolución. El método es útil tanto para materiales amorfos como cristalinos.

En el presente trabajo las condiciones anteriores no han sido satisfechas del todo. El ángulo de incidencia fue de 45° y la dispersión de la película debido a las rugosidades es considerable. Aún así se han conseguido resultados aceptables.

6.2.2. DIFRACCION DE RAYOS X

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica antigua para la caracterización de materiales cristalinos. La fuente de radiación más usada es la línea $K\alpha$ del cobre que es de 1.5418 \AA . La interacción de esta radiación con la capa electrónica que rodea a los átomos produce un patrón de difracción característico del ordenamiento cristalino, que es función de las distancias interplanares que conforman la red. En materiales policristalinos, es decir aquellos que están compuestos por monocristales de pequeña dimensión, la XRD puede dar información del tamaño promedio de los cristales (granos), así como las direcciones preferenciales de crecimiento. A medida que el tamaño de los cristales disminuye, los picos de difracción, se ensanchan y en el límite de un material amorfo se obtienen bandas de difracción. La difracción de rayos X es un método no destructivo y no requiere una preparación especial de la muestra o separar la

película del sustrato, además es particularmente útil para seguir el proceso de cristalización de un material por efectos térmicos [55].

En la Figura 6.2 se representa esquemáticamente un equipo de difracción de rayos X. Un haz monocromático incidente es reflejado en sucesivos planos cristalográficos los cuales interfieren constructivamente de acuerdo a la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6.3)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia interplanar, n es el orden de difracción.

Es posible estimar el promedio de tamaño de grano D para películas policristalinas, utilizando la ecuación de Sherrer [14],[55],

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6.4)$$

donde β es el ancho del pico a la mitad de su altura y θ es el ángulo de Bragg.

En la práctica, es difícil obtener picos de difracción definidos en muestras que tengan tamaños de grano menores que 10 nm.

Debido al poder de penetración de los rayos X, en películas muy delgadas, se espera una alta proporción señal/ruido como consecuencia de la radiación dispersada proveniente del sustrato. Esto es particularmente notorio a bajos ángulos de incidencia cuando son usados sustratos amorfos como el vidrio.

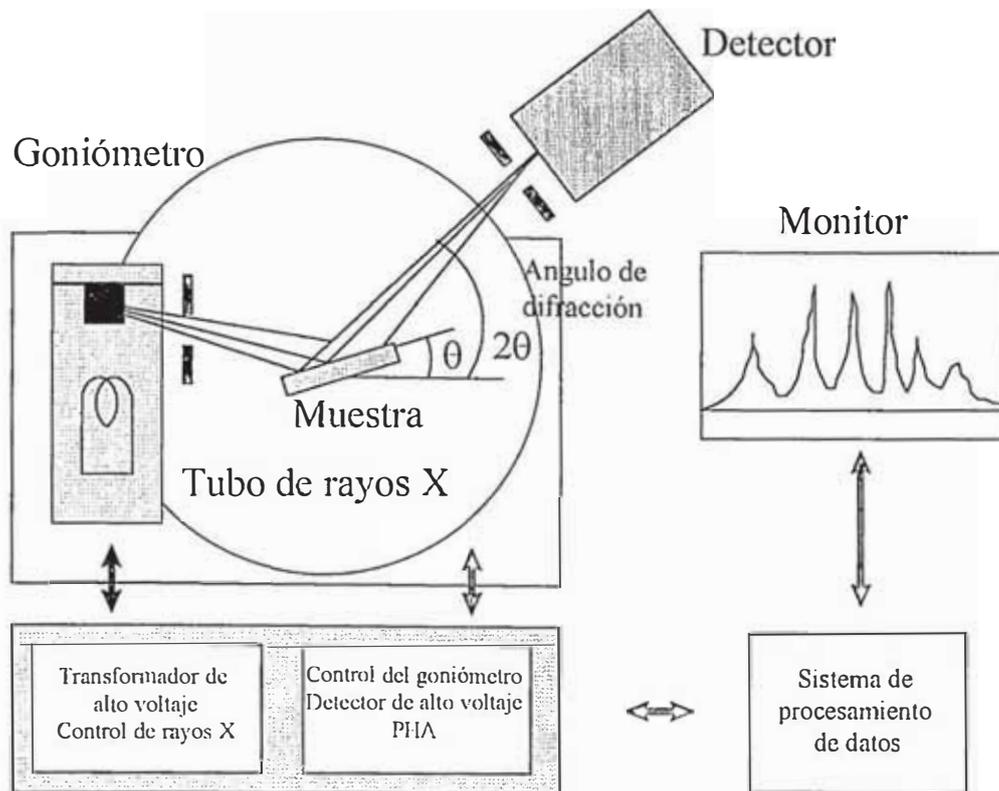


Figura 6.2. Diagrama esquemático de un equipo de difracción de rayos X.

6.2.3. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER [61]

La base de la espectroscopia Mössbauer es la emisión de fotones γ de un núcleo radiactivo y la subsecuente absorción de estos fotones γ por otro núcleo similar. Ver Figura 6.3.



Figura 6.3. Esquema simplificado del proceso de emisión y absorción del fotón γ . Las líneas horizontales representan los estados excitado y básico del núcleo.

Un espectro Mössbauer se produce variando ligeramente la energía de la fuente de radiación y midiendo la absorción resonante en función de la variación de energía. La forma de producir esta variación de energía es desplazando la fuente acercándose y alejándose de la muestra de manera que experimente un corrimiento Doppler. Ver Figura 6.4.

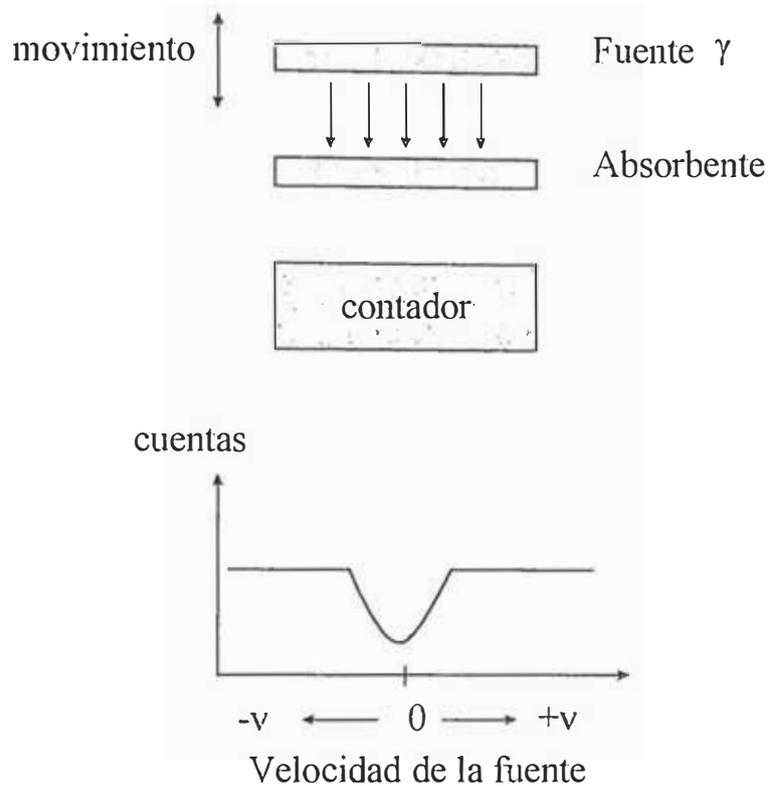


Figura 6.4. Esquema básico para la medición de un espectro Mössbauer.

La información básica que se obtiene de la espectroscopia Mössbauer son: el corrimiento isomérico (IS), la interacción cuadrupolar (Q_s) y la interacción dipolar.

El corrimiento isomérico δ_{IS} proviene de la interacción de la nube electrónica de un átomo con el núcleo del mismo. La medida de este parámetro, por lo tanto dará información del entorno químico y particularmente del estado de valencia del átomo analizado.

El desarrollo cuantitativo del corrimiento isomérico se trata en el apéndice 3.

Existen dos formas de modificar la densidad electrónica cerca a un núcleo, la primera es por la extracción directa de electrones de la capa *s* cercana al núcleo como ocurre con el ^{119}Sn cuando se enlaza a especies electronegativas como el F o el Cl. La otra forma es indirectamente, como ocurre en los metales de transición cuando pierden electrones de sus capas *d* o *f* por algún enlace químico o cambio de valencia. En este caso, los electrones *s* internos se aproximan al núcleo aumentando su densidad y por lo tanto el corrimiento isomérico.

Además del corrimiento isomérico, los niveles energéticos nucleares pueden cambiar por la interacción magnética cuadrupolar y dipolar. El acoplamiento cuadrupolar proviene del hecho de que el núcleo no es perfectamente esférico sino que puede tener forma elipsoidal o aplanada. Como se observa en la Figura 6.5, las fuerzas electrostáticas entre los ligandos que rodean al núcleo (asumimos que están cargados negativamente) y la parte no esférica de la carga nuclear tienden a orientar el eje nuclear en la dirección de los ligandos. Este estado es el de mínima energía del doblete cuadrupolar y el estado con el eje nuclear perpendicular a la dirección de los ligandos es el de mayor energía del doblete.

El desarrollo mecánico-cuántico de la interacción nos lleva a considerar $2I+1$ (I es el espín nuclear) orientaciones relativas a un eje externo, cada uno de ellos descrito por los valores I_z que van de $-I$ a I . Un cálculo detallado de la energía de interacción cuadrupolar E_Q para estados nucleares con $I \geq 3/2$ conduce a la expresión:

$$E_Q = \pm \frac{1}{4} eV_{zz} \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2\right)^{1/2} Q = \pm \frac{1}{4} e^2 q Q \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2\right)^{1/2} \quad (6.5)$$

donde Q es el momento cuadrupolar nuclear, $V_{zz} = -eq$ es el gradiente de campo eléctrico a lo largo de la dirección z , y $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ es el parámetro de asimetría que define la diferencia en el campo eléctrico en las direcciones x e y .

El desdoblamiento cuadrupolar medido y denotado por ΔE_Q corresponde al doble del valor dado por la ecuación (6.5).

Al igual que en la medición del corrimiento isomérico, la información concerniente al núcleo se puede factorizar como Q , en este caso, y la información referida al entorno químico del átomo medido se encuentra en el factor geométrico η .

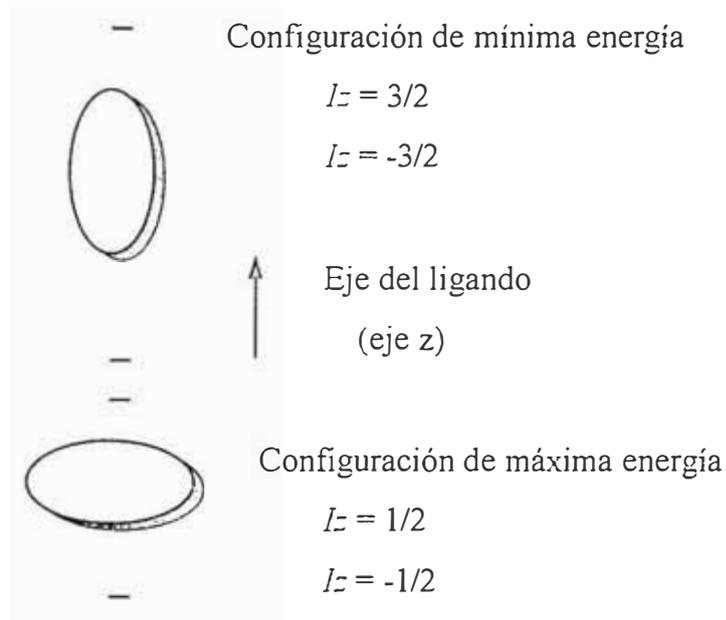


Figura 6.5. Acoplamiento cuadrupolar. La mínima energía de interacción con las cargas ligantes corresponde al esquema superior. La diferencia de energía entre las dos configuraciones es el desdoblamiento cuadrupolar ΔE_Q .

El otro tipo de interacción magnética medible mediante la técnica Mössbauer es la interacción dipolar nuclear (o desdoblamiento hiperfino Zeeman) el cual se alcanza como consecuencia del acople del momento nuclear magnético I con un campo magnético externo o el producido por efectos de intercambio en muestras ferro-antiferro- o paramagnéticas. En esa situación cada nivel energético nuclear se parte en $(2I + 1)$ subniveles.

Si los fotones γ atraviesan la muestra hacia el detector, la absorción resonante de los átomos absorbentes producirá una caída en el número de cuentas. Se dice que este tipo de espectro Mössbauer es obtenido por transmisión TEMS. Un método alternativo consiste en colocar la muestra dentro de una cámara con un gas ionizante a baja presión y bajo la aplicación de un campo eléctrico intenso. Cuando el fotón incidente atraviesa la cámara y alcanza la muestra, es absorbido. El decaimiento de este

estado excitado nuclear produce nuevamente fotones γ con suficiente energía para arrancar electrones de diferentes niveles energéticos con energía suficiente para ionizar el gas obteniéndose pulsos de corriente como los obtenidos en un contador Geiger convencional. Este método es particularmente útil cuando sólo se necesite estudiar películas delgadas del material. La profundidad de los fotoelectrones re-emitidos corresponden a unos 100 Å. Esta variante en la obtención del espectro es conocida como Espectroscopia Mössbauer por Electrones de Conversión (CEMS) y será utilizado en el presente trabajo.

6.2.4. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA

La absorción molecular en la región ultravioleta y visible del espectro depende de la estructura electrónica de la molécula. La absorción de energía se cuantifica y da por resultado la elevación de los electrones desde orbitales en el estado básico a orbitales de mayor energía en un estado excitado [62].

La porción ultravioleta del espectro electromagnético comprende longitudes de onda entre 10 nm -380 nm, y se divide en dos porciones: ultravioleta lejano entre 10 nm - 200 nm y ultravioleta cercano entre 200 nm - 380 nm.

La energía total de una molécula es la suma de su energía electrónica o de enlace, su energía vibracional y su energía rotacional. La magnitud de estas energías disminuye en el siguiente orden: $E_{\text{electrónica}} > E_{\text{vibracional}} > E_{\text{rotacional}}$. La energía absorbida en la región ultravioleta produce cambios en la estructura electrónica de la molécula que resulta de las transiciones de los electrones de valencia en la molécula. Estas transiciones consisten en la excitación de un electrón desde un orbital molecular lleno al siguiente orbital de energía mayor. Entre ellas tenemos: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow n$, $\pi \rightarrow n$ [62],[63].

La relación entre la energía absorbida en una transición electrónica y la frecuencia (ν), longitud de onda (λ) y número de onda (ν) de la radiación que produce la transición es:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = h\bar{\nu}c \quad (6.6)$$

donde h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz; ΔE es la energía absorbida en una transición electrónica en una molécula desde un estado de energía baja (estado básico) hasta un estado de mayor energía (estado excitado).

Ya que la energía ultravioleta absorbida es cuantificada, el espectro de absorción que se origina de una transición electrónica simple debe consistir en una línea discreta y simple. Sin embargo, no se obtiene una línea discreta debido a que la absorción electrónica queda sobrepuesta a los niveles rotacional y vibracional. A temperaturas normales, la mayoría de las moléculas en el estado básico electrónico estarán en el nivel vibracional cero; en consecuencia existen muchas transiciones electrónicas desde tal nivel. En moléculas complejas que contienen un gran número de átomos, la multiplicidad de los subniveles vibracionales y la cercanía de su espaciamiento da lugar a que las bandas discretas se solapen, obteniéndose bandas de absorción amplias o “envolventes de banda” [62],[63].

Las principales características de una banda de absorción son su posición e intensidad. La posición de la absorción corresponde a la longitud de onda de la radiación cuya energía es igual a la requerida para la transición electrónica. La intensidad de la radiación depende principalmente de dos factores: la probabilidad de interacción entre la energía de radiación y el sistema electrónico para elevar el estado básico a un estado excitado, así como la polaridad del estado excitado. La probabilidad de transición es proporcional al cuadrado del momento de transición. El momento de transición es proporcional al cambio de la distribución de carga electrónica que ocurre durante la transición [62].

La intensidad de una banda de absorción en el espectro ultravioleta generalmente se expresa como la absorptividad molar a la máxima absorción, ϵ_{max} o $\log \epsilon_{max}$, y está dado por:

$$\epsilon_{max} = \frac{A}{Cb} \quad (6.7)$$

donde A es la absorbancia, C es la concentración en moles/l, y b es la longitud de la trayectoria a través de la muestra en centímetros.

La absorción intensa se presenta cuando la transición va acompañada de un gran cambio en el momento de transición. La absorción con absorptividad molar $\epsilon_{max} > 10^4$ es una absorción de alta intensidad; la absorción de baja intensidad corresponde a valores de $\epsilon_{max} < 10^3$. Las transiciones de baja probabilidad son transiciones “prohibidas” [62].

6.3. ANALISIS ELEMENTAL

6.3.1. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS-X

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) es una técnica de gran sensibilidad y proporciona información del estado químico de los elementos ($Z > 2$) presentes en una superficie. Su resolución lateral es del orden de mm [64].

Esta técnica espectroscópica se basa en el análisis energético de los electrones emitidos por un material como consecuencia de la incidencia de radiación X.

El haz monocromático incidente tiene suficiente energía para arrancar un electrón de las capas internas y comunicarle una energía cinética dada por la ecuación:

$$E_c = h\nu - E_b \quad (6.8)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, E_c la energía cinética y E_b la energía de enlace. Ver Figura 6.6 [65].

La medición de E_c , y por lo tanto de E_b proporciona una medida de la distribución de energías de los electrones fotoemitidos en función de la energía del fotón incidente. Por lo tanto es posible conocer la densidad de estados en los orbitales de donde provienen los fotoelectrones.

Las fuentes de radiación más usadas son las correspondientes a $Mg K_{\alpha}$, 1254 eV o AlK_{α} de 1487 eV.

Los experimentos en XPS deben realizarse en ultra alto vacío para minimizar los efectos por contaminación superficial puesto que la profundidad de escape de los fotoelectrones es de $\sim 50 \text{ \AA}$ [64],[65].

La energía de enlace E_b del electrón de un mismo átomo puede variar de acuerdo a su entorno químico. Estos desplazamientos (corrimientos químicos) se originan por la interacción electrostática del átomo particular con los átomos vecinos. Esta propiedad de la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, permite distinguir los estados de valencia y la presencia de impurezas en un compuesto [64],[65].

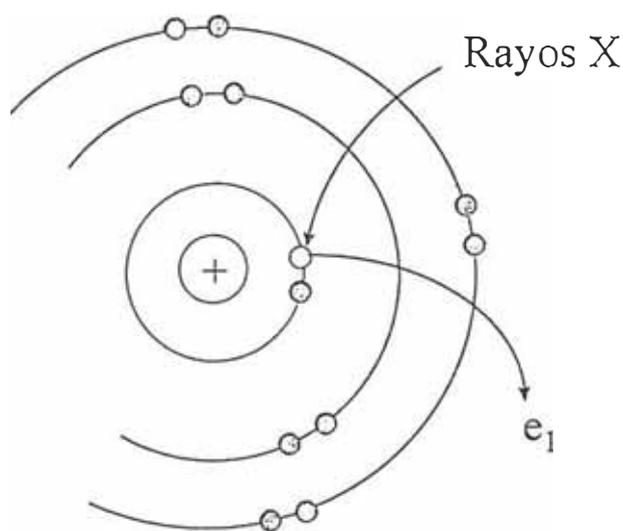


Figura 6.6. Esquema que representa la producción del fotoelectrón en un proceso XPS [65].

6.3.2. ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DISPERSADOS [66]

La espectroscopia de rayos X dispersados (EDS), es una técnica muy útil para el microanálisis cualitativo y cuantitativo de las superficies de los materiales. Cuando se produce la interacción de un haz de electrones con la superficie de un material, se generan muchas señales algunas de las cuales son rayos X provenientes de la dispersión inelástica del haz de electrones con la muestra. Estos rayos X pueden ser formados a partir de 2 procesos distintos:

- El bremsstrahlung o proceso de rayos X continuo que proviene de la desaceleración violenta del haz electrónico, y
- Procesos de ionización de la capa interna, los cuales pueden dar lugar a la emisión de rayos X característicos.

El electrón producido en el microscopio electrónico de barrido tiene una energía suficiente para generar el espectro característico de rayos X de la muestra, al colisionar con el material. La detección de los rayos X se hace utilizando un detector de estado sólido Si(Li). En la Figura 6.7 se muestra el montaje utilizado. El cristal de Si está colocado en una cámara fría conectada a un reservorio de nitrógeno líquido almacenado en un Dewar. Como el cristal detector es muy sensible a la luz es esencial bloquear la radiación visible, preferiblemente a través del uso de una ventana opaca. La cámara de detección es sellada bajo vacío para prevenir contaminación en la región de la muestra y para mantenerla a baja temperatura con mayor facilidad, esencial para reducir el ruido.

La espectroscopia de rayos X dispersados es una herramienta útil para el microanálisis cualitativo de rayos X. El hecho de que el espectro total, pueda ser adquirido en un corto tiempo (10-100 s) permite una evaluación rápida y semicuantitativa de la muestra.

6.3.2.1. Mapeo de puntos

Una variante, de la técnica EDS, es la técnica de mapeo de puntos en la cual se puede estudiar la composición elemental sobre un área determinada de la muestra. La imagen se forma a partir de la detección de los rayos X emitidos por los elementos que componen la muestra de acuerdo a su distribución espacial. Cuando se muestra la imagen, en un tubo de rayos catódicos (CRT), el gris o la escala de color de un pixel particular en un mapeo composicional está relacionado a la concentración de cada constituyente.

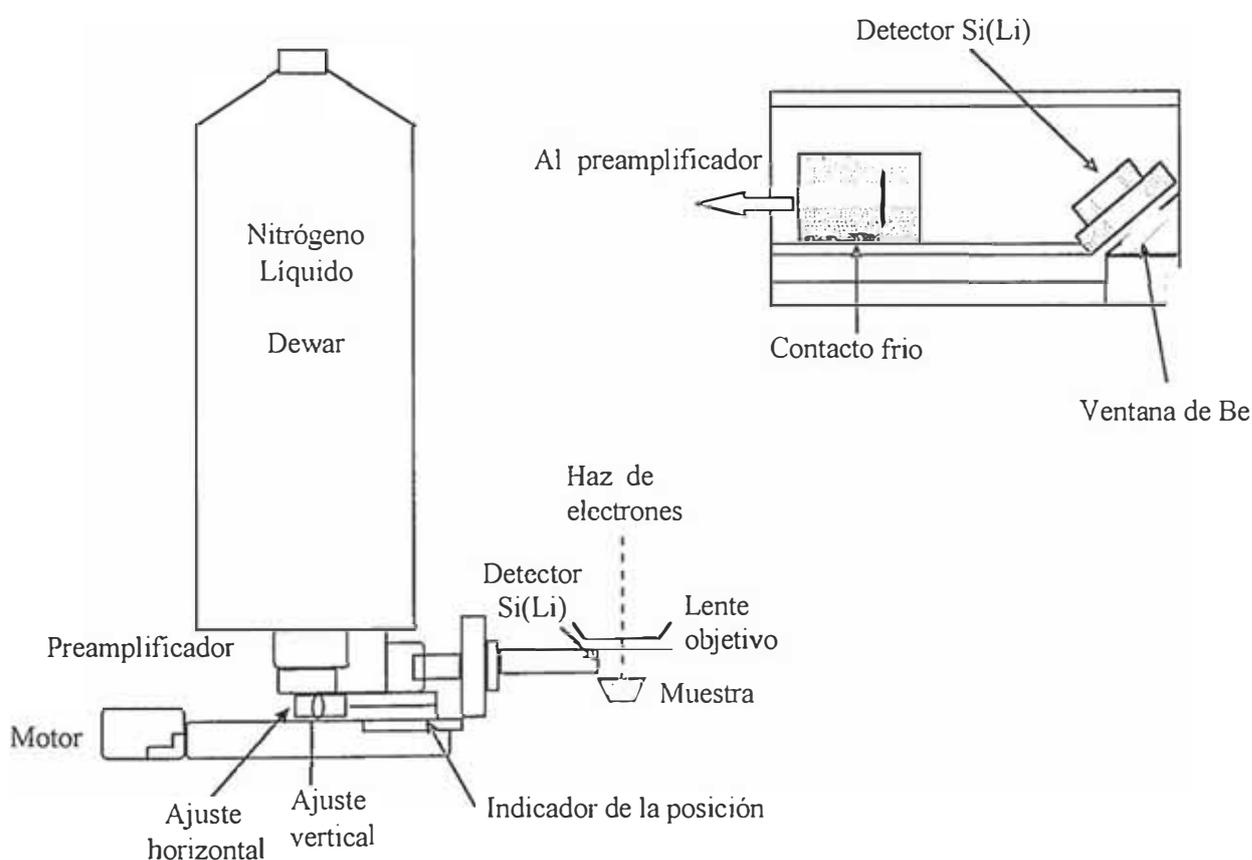


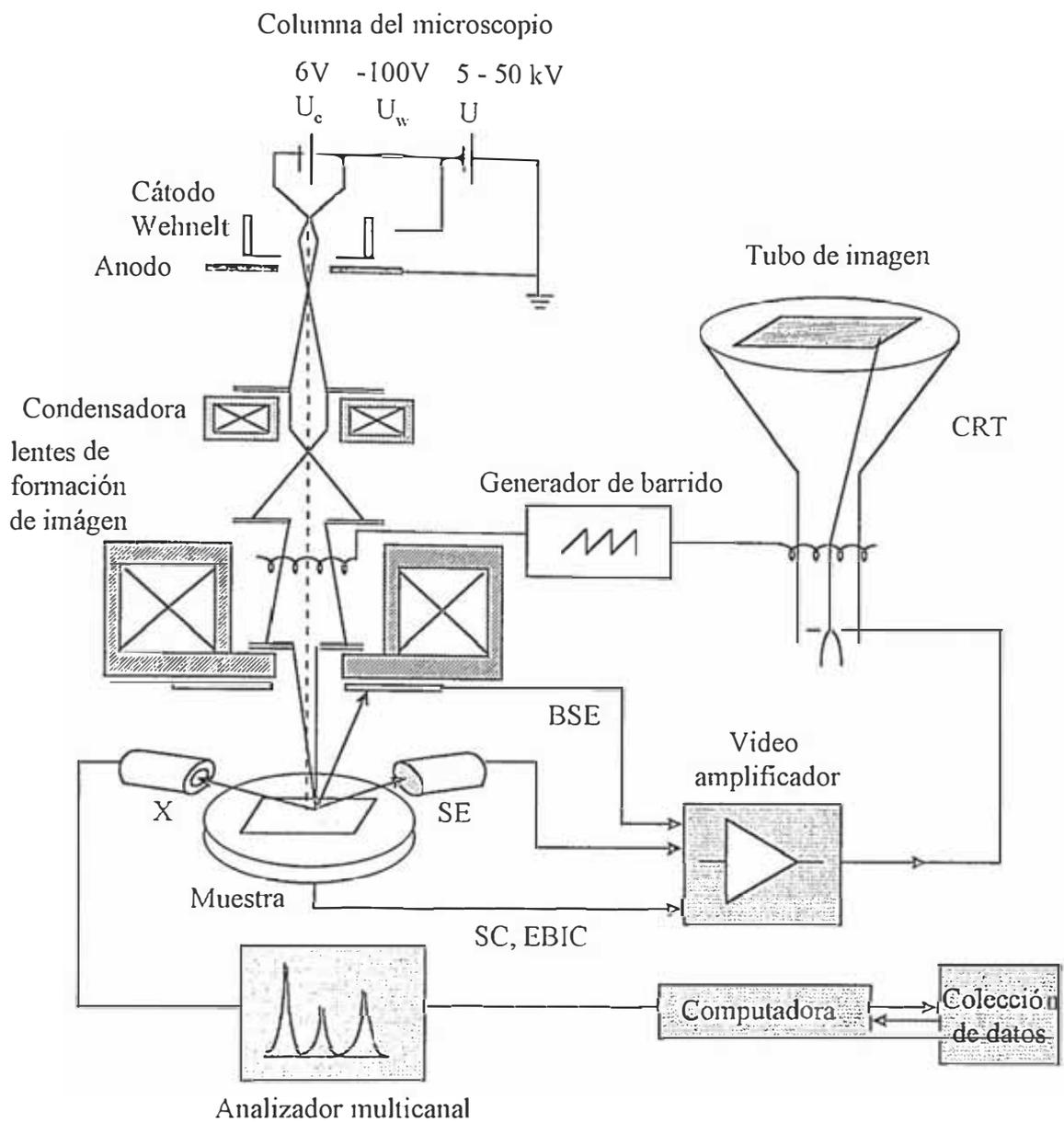
Figura 6.7. Esquema del detector de Si(Li) instalado en la cámara de enfriamiento [66].

6.4. ANALISIS MORFOLOGICO

6.4.1. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es un instrumento diseñado para estudiar la superficie de materiales. El mecanismo de formación de la imagen en un MEB es diferente al de un microscopio óptico. No se utilizan lentes objetivas, sino más bien las imágenes son construidas punto a punto similar a un televisor. Un haz fino de electrones se enfoca sobre la muestra y los electrones emitidos de ella son recolectados por detectores adecuados y la señal eléctrica es amplificada. Esta señal es usada para modular la intensidad del haz de electrones en un tubo de rayos catódicos (CRT), y así un punto de la imagen se forma en la pantalla. La imagen completa se obtiene cuando el haz electrónico en el microscopio hace un barrido sobre un área de la superficie de la muestra [66],[67]. La Figura 6.8 muestra un diagrama esquemático de un MEB.

La columna del MEB consiste de un cañón de electrones y 2 o más lentes electrónicas, operando en vacío. El cañón produce una fuente de electrones y los acelera a energías de 1 - 40 keV. Consiste de 3 componentes: un filamento, que es un alambre de tungsteno, que sirve como cátodo, el cilindro Wehnelt y el ánodo. Estos componentes son mantenidos a diferentes potenciales eléctricos (voltajes) mediante conexiones apropiadas a una fuente de poder (variable en un rango 1-40keV). El diámetro de haz de electrones producido directamente es demasiado grande como para generar una imagen definida a grandes magnificaciones. Con este fin se usan lentes electrónicas, las cuales permiten focalizar el haz sobre la muestra, como se muestra en la Figura 6.8. Muchos MEBs pueden generar un haz de electrones en la superficie de la muestra con un tamaño menor que 100 \AA y a la vez tener suficiente corriente para formar una imagen aceptable. En la mayoría de MEBs, el haz de electrones emerge de las lentes finales en la cámara de la muestra, donde interactúa con la región superficial de la muestra a una profundidad de aproximadamente 1 \mu m y genera las señales utilizadas para formar la imagen [66],[67].



BSE: electrones retrodispersados SE: electrones secundarios
 SC: corriente de la muestra EBIC: corriente inducida del haz de electrones
 X: rayos X CRT: tubo de rayos catódicos

Figura 6.8. Representación esquemática de un MEB [66].

Con la finalidad de producir contraste en la imagen, la intensidad de la señal proveniente de la interacción haz-muestra debe ser medida de punto a punto a través de la superficie de la muestra. La función del sistema de deflexión es barrer el haz a lo largo de una línea y luego desplazar la posición de la línea para el siguiente barrido de modo que se efectúe un rastreo rectangular sobre la muestra. Dos pares de bobinas de deflección electromagnética son usadas para controlar el rastreo del haz [66].

La interacción del haz de electrones con la muestra produce la generación de muchas señales, las cuales son usadas para modular la intensidad de la imagen en un tubo de rayos catódicos. Las 2 señales usadas más frecuentemente para producir imágenes son los electrones *secundarios* (SE) y los electrones *retrodispersados* (BSE), que son colectados por diferentes tipos de detectores (SE, BSE) y cuya señal es posteriormente amplificada. Los electrones *secundarios* son electrones de la muestra liberados durante la dispersión inelástica del haz de electrones. Los electrones *secundarios* son discriminados en base a su energía cinética. Todos los electrones que son emitidos de la muestra con una energía menor que 50 keV, son considerados electrones *secundarios* [66],[67].

Los electrones *retrodispersados* producen una señal extremadamente útil para imágenes en el MEB. Estas señales responden a la composición, inclinación local de la superficie de la muestra (topografía o contraste de forma), cristalografía y campos magnéticos internos (contraste magnético). Los electrones *retrodispersados* remueven una cantidad considerable de la energía total del haz primario, el cual en ausencia de *retrodispersión* contribuirían a la producción de radiaciones secundarias tales como rayos X característicos [66].

6.4.2. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (MFA)

La Microscopia de Fuerza Atómica (MFA) pertenece al grupo de técnicas conocidas bajo el nombre genérico de métodos de microscopia por sondas de barrido.

El microscopio de fuerza atómica fue construido en 1986 como un nuevo instrumento para examinar la superficie de un cristal aislante. Sin embargo no es sino hasta 1993 que se acepta sin ambigüedades la capacidad del instrumento para resolver dimensiones atómicas [68],[69].

En un microscopio de fuerza atómica una punta esta fija a un fleje flexible. La muestra es desplazada bajo la punta de manera que produce en el fleje pequeñas deflexiones según la topografía superficial de la muestra. La fuerza de contacto entre la punta y la muestra es del orden de 10^{-9} N y produce desplazamientos verticales tan pequeños como 0.01 nm [55].

Se han diseñado varios métodos para detectar deflecciones tan pequeñas del fleje. La más común es reflejar un haz de luz láser en la parte posterior del fleje hacia un detector óptico de cuatro segmentos que puede seguir los desplazamientos del haz, ver Figura 6.9. La diferencia en la salida de los detectores es proporcional a la amplitud de la deflección multiplicado por un factor de ganancia g . El valor g se encuentra generalmente entre 300-1000, de manera que una deflección de 0.01nm en el fleje produce un desplazamiento de 3-10 nm en el fotodetector, que es suficiente para generar un voltaje medible. En realidad el factor limitante en la detección no es la sensibilidad del detector en sí sino la vibración del fleje producido por efectos térmicos [55].

La resolución de un microscopio de fuerza atómica es determinada por la agudeza de la punta, la cual es tiene normalmente entre 5 y 10 nm [55].

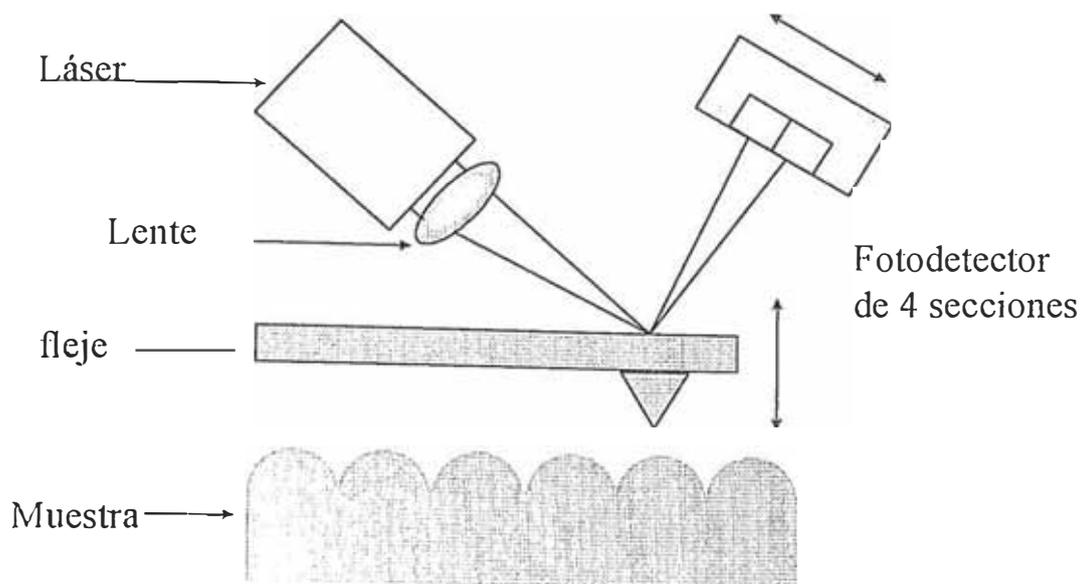


Figura 6.9. Esquema de un Microscopio de Fuerza Atómica mostrando los elementos principales como el fleje y el sistema óptico detector [55].

6.5. ANALISIS ELECTROQUIMICO

6.5.1. VOLTAMETRÍA CÍCLICA [70]

Es un método electroquímico dinámico frecuentemente usado para medir procesos redox en soluciones líquidas. Puede ser usado para estudiar:

1. El comportamiento electroquímico de las especies de difusión hacia la superficie del electrodo.
2. Los fenómenos interfaciales que ocurren en la superficie de un electrodo.
3. Las propiedades de los materiales que constituyen el bulk de los electrodos.
4. El proceso de intercalación electroquímica en electrodos.

En general la voltametría pertenece a la familia de los métodos dinámicos electroquímicos, los cuales miden los procesos cinéticos que ocurren en las inmediaciones de los electrodos. En ella, la corriente es medida mientras el potencial

del electrodo cambia. En la voltametría cíclica, el potencial retorna cíclicamente a su valor inicial.

El equipo utilizado para el análisis electroquímico consta de las siguientes partes:

- Una celda de tres electrodos (Figura 6.10), la cual contiene:
 - Un electrodo de referencia
 - Un contraelectrodo
 - Un electrodo de trabajo

- Una interfase electroquímica que controla el potencial del electrodo de trabajo versus el electrodo de referencia. Estas interfaces normalmente están equipadas para compensar la caída de potencial producida por la resistencia en el electrolito.

La forma del potencial cíclico que se desea aplicar a la celda puede ser programada en la interfase electroquímica. Para voltametría cíclica se utiliza usualmente un potencial triangular ε cuya representación matemática está dada por: $\varepsilon = \varepsilon_0 \pm vt$, donde ε_0 es un valor de potencial inicial y v es la velocidad de barrido de potencial.

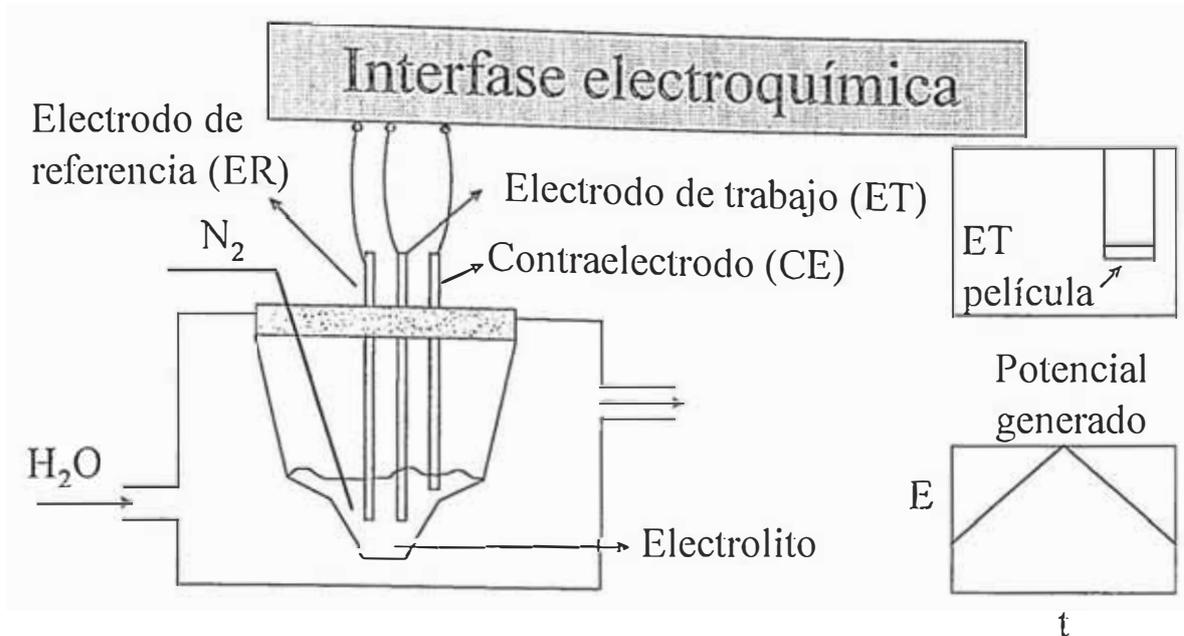


Figura 6.10. Esquema de una celda de tres electrodos aplicada para estudios de materiales. Además de las partes señaladas en el texto principal, se indica una entrada de gas nitrógeno N_2 para eliminar el oxígeno disuelto y un baño de agua para control de temperatura.

En la Figura 6.10:

- Electrodo de trabajo: (ET) : Película electrocrómica depositada sobre una película conductora de óxido de indio dopado con estaño (ITO).
- Contraelectrodo (CE) : Platino.
- Electrodo de referencia (ER) : Calomel.
- Electrolito : $LiClO_4$ + Carbonato de Propileno.

6.5.2. IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La Impedancia electroquímica es una técnica que permite analizar el comportamiento de un electrodo inmerso en una solución electrolítica cuando se le aplica un potencial senoidal [71],

$$E(t) = E_m \sin(\omega t) \quad (6.9)$$

La respuesta en corriente es una corriente sinusoidal con un cierto ángulo de desfase \mathcal{G} :

$$i(t) = i_m \sin(\omega t + \mathcal{G}) \quad (6.10)$$

La razón entre la corriente i cuando se aplica un potencial E a la muestra se conoce como impedancia \bar{Z} [71],

$$\bar{Z}(\omega) \equiv \frac{E}{i} \quad (6.11)$$

que es una función compleja de la frecuencia ω del potencial aplicado.

El método de análisis es encontrar un circuito eléctrico cuyos componentes (resistencias, condensadores, bobinas) reproduzcan la misma impedancia Z del sistema electroquímico. Cada componente del circuito representa un proceso físico en el sistema.

Como la impedancia es una cantidad compleja puede ser separada en sus partes real e imaginaria [55],[71],

$$\bar{Z} = Z' - j Z'' \quad (6.12)$$

Un equipo de impedancia electroquímica (IE), mide la impedancia del sistema y proporciona los valores de Z' y Z'' . En un experimento típico de IE se aplica un voltaje sinusoidal de algunos milivoltios de amplitud y se varía la frecuencia desde 10^{-3} a 10^6 Hz [55].

Un circuito RC consiste de una resistencia en serie con un condensador, tal como se muestra en la Figura 6.11.



Figura 6.11 Esquema de un circuito RC.

Por lo tanto la impedancia del sistema \bar{Z} satisface [61]:

$$\bar{Z}(\omega) = R + \frac{1}{j\omega C_0} = R - j\frac{1}{\omega C_0}, \quad (6.13)$$

separando la impedancia en sus componentes real Z' , e imaginaria Z'' , tenemos:

$$\bar{Z} = Z' - jZ'' \quad (6.14)$$

donde,

$$Z' = R \quad \text{y} \quad (6.15)$$

$$Z'' = \frac{1}{\omega C_0} \quad (6.16)$$

En el diagrama de Nyquist, el eje horizontal representa la parte real de la impedancia del electrodo, es decir su componente resistivo y el eje de ordenadas su componente imaginario o reactancia capacitiva. A frecuencias elevadas, el condensador entra en corto circuito, de manera que permanece solo el efecto de la resistencia del electrolito. Cuando decrece la frecuencia, la impedancia del condensador aumenta, pues la impedancia capacitiva es inversamente proporcional a ω , hasta que a bajas

frecuencias el condensador está "abierto" y la impedancia se iguala al valor de Z' dado por la ecuación (6.16) [72-74].

El análisis de la impedancia, es el más usado para el estudio de los sistemas electroquímicos. Sin embargo en algunos sistemas es conveniente, definir dos cantidades a partir de la impedancia. Ellos son la admitancia $Y(\omega)$ y la capacitancia $C(\omega)$. La admitancia $Y(\omega)$ se define como [72],

$$\bar{Y}(\omega) = \frac{i(\omega)}{E(\omega)} = \frac{1}{\bar{Z}(\omega)} \quad (6.17)$$

y la capacitancia $\bar{C}(\omega)$,

$$\bar{C}(\omega) = \frac{\bar{Y}(\omega)}{i\omega} = \frac{1}{i\omega\bar{Z}(\omega)} \quad (6.18)$$

Para el caso de un circuito RC, la admitancia $Y(\omega)$ viene dada por [72]:

$$\bar{Y}(\omega) = i\omega C_0 \left(\frac{1 - j\omega C_0 R}{1 + \omega^2 C_0^2 R^2} \right) \quad (6.19)$$

a partir de las ecuaciones (6.18) y (6.19) tenemos,

$$\bar{C}(\omega) = \frac{C_0}{1 + \omega^2 C_0^2 R^2} - j \left(\frac{\omega C_0 R}{1 + \omega^2 C_0^2 R^2} \right) \quad (6.20)$$

por lo tanto, separando la capacitancia en sus componentes real C' , e imaginaria C'' , tenemos [72]:

$$C' = \frac{C_0}{1 + \omega^2 C_0^2 R^2} \quad (6.21)$$

$$C'' = \frac{\omega C_0 R}{1 + \omega^2 C_0^2 R^2} \quad (6.22)$$

Graficando los valores de C' vs C'' , obtenemos una semicircunferencia como lo muestra la Figura 6.12. El eje horizontal representa la parte real de la capacitancia del sistema y el eje de ordenadas su componente imaginario. A frecuencias elevadas, del orden de 10kHz o mayores, la capacitancia del sistema se hace cero y a frecuencias muy pequeñas la capacitancia del sistema es igual a la capacitancia del condensador [72].

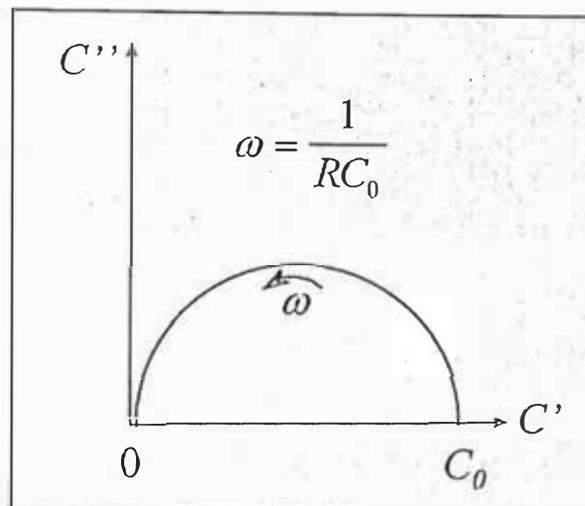


Figura 6.12. Diagrama de la capacitancia en el plano complejo asociado a un plano RC [72].

Un modelo de circuito equivalente que reproduce satisfactoriamente muchos sistemas electroquímicos es el propuesto por Randles, que se muestra en la Figura 6.13 [72-74].

En este circuito, R_e representa la resistencia eléctrica ofrecida por el electrolito al paso de la corriente, C la capacidad de la doble capa en torno al electrodo y R_T la resistencia de "transferencia de carga" que es una medida de la transferencia de electrones a través de la interfase [73],[74].

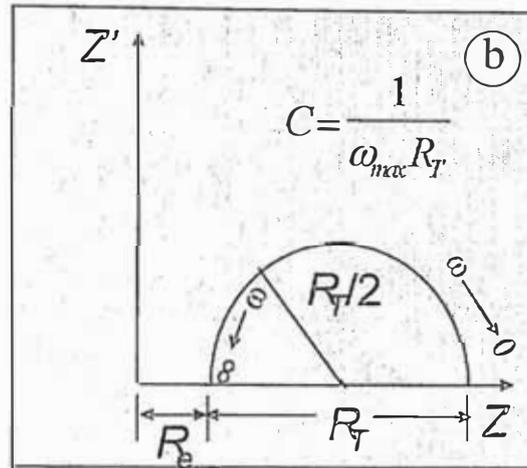
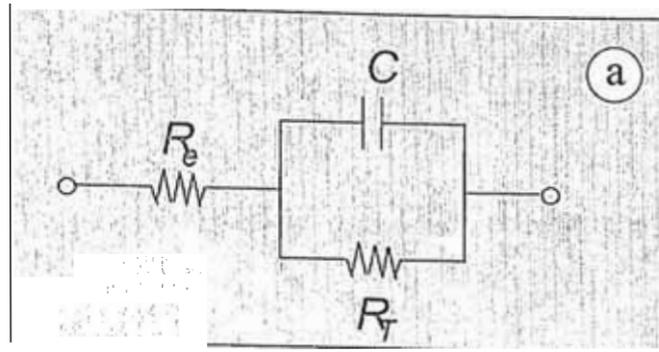


Figura 6.13 (a) Circuito equivalente de Randles y (b) diagrama de Nyqvist [72-74].

Sin embargo, para sistemas electroquímicos más complejos el circuito de Randles, debe ser modificado. Cada sistema real tiene su “circuito equivalente”, que no difiere solo en la magnitud de sus componentes, sino también en el número y forma de combinarlos.

El circuito de Randles (ver Figura 6.13a) consiste de una resistencia, en serie con un condensador y una resistencia en paralelo. Por lo tanto la impedancia del sistema \bar{Z} satisface [72-74]:

$$\frac{1}{\bar{Z}} = R_e + \left[\frac{1}{R_T} + \frac{1}{1/j\omega C} \right]^{-1} \quad (6.23)$$

donde R_e representa la resistencia del electrolito. Racionalizando la ecuación (6.23) obtenemos:

$$\bar{Z} = R_e + \frac{R_T}{1 + \omega^2 C^2 R_T^2} - \frac{j\omega C R_T^2}{1 + \omega^2 C^2 R_T^2} \quad (6.24)$$

Separando las partes real e imaginaria de \bar{Z} , observamos que:

$$Z' = R_e + \frac{R_T}{1 + \omega^2 C^2 R_T^2} \quad (6.25)$$

$$Z'' = \frac{\omega C R_T^2}{1 + \omega^2 C^2 R_T^2} \quad (6.26)$$

De las ecuaciones (6.25) y (6.26), se puede deducir:

- a) Si $\omega \rightarrow \infty$ entonces $Z' = R_e$
- b) Si $\omega \rightarrow 0$ entonces $Z' = R_e + R_T$
- c) La frecuencia ω_{max} que maximiza Z'' , satisface:

$$\omega_{max}^2 C^2 R_T^2 = 1 \quad (6.27)$$

Este análisis demuestra que un diagrama de Nyquist para el sistema mostrado permite calcular los elementos del circuito, que a su vez, representan parámetros físicos en el sistema electroquímico.

En la Figura 6.14, se muestra esquemáticamente diferentes sistemas electroquímicos representados por sus respectivos circuitos equivalentes y los gráficos de impedancia, admitancia y capacitancia correspondientes, según la variación de frecuencia del potencial aplicado.

7. RESULTADOS EXPERIMENTALES

7.1. QUIMICOS UTILIZADOS

Los insumos que se utilizaron y sus características, se detallan en la Tabla 7.1.

Nombre	Fórmula	Grado de Pureza	Marca	Otras características
Tungstato de sodio dihidratado	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Para análisis	MERCK	-
Acido ortofosfórico	H_3PO_4	Químicamente puro	Riedel-de Haën	85%
Acido clorhídrico	HCl	Para Análisis	MERCK	-
Cloruro estanoso	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Para Análisis	MERCK	-
Oxido de estaño	SnO_2	Para análisis	MERCK	-
Acido fosfotúngstico	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Grado biológico	Aldrich	-
Resina Dowex	-	-	MERCK	Intercambiador de iones Dowex, 50WX8, 0,08-0,25 mm (60-170 mesh ASTM)

Tabla 7.1. Insumos químicos utilizados en el análisis y la fabricación de las películas de óxido de tungsteno, óxido de tungsteno fosforado y óxido de tungsteno fosforado con adición de estaño.

7.2. FABRICACION DE LAS PELICULAS

7.2.1. PREPARACION DE LAS SOLUCIONES

7.2.1.1. Películas de óxido de tungsteno

Se preparó una solución acuosa 0,1M de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Esta solución presentó un pH = 7,9 y se la hizo pasar a través de una resina de intercambio iónico fuertemente ácida (Dowex 60-170 mesh). Luego de pasar por la resina de intercambio, la solución presentó un pH 1,1, instante en el cual se empezó a colectarla y al cabo de 45 minutos se procedió a pulverizarla.

La Figura 7.1 resume de manera esquemática el procedimiento seguido para la preparación de las películas de óxido de tungsteno.

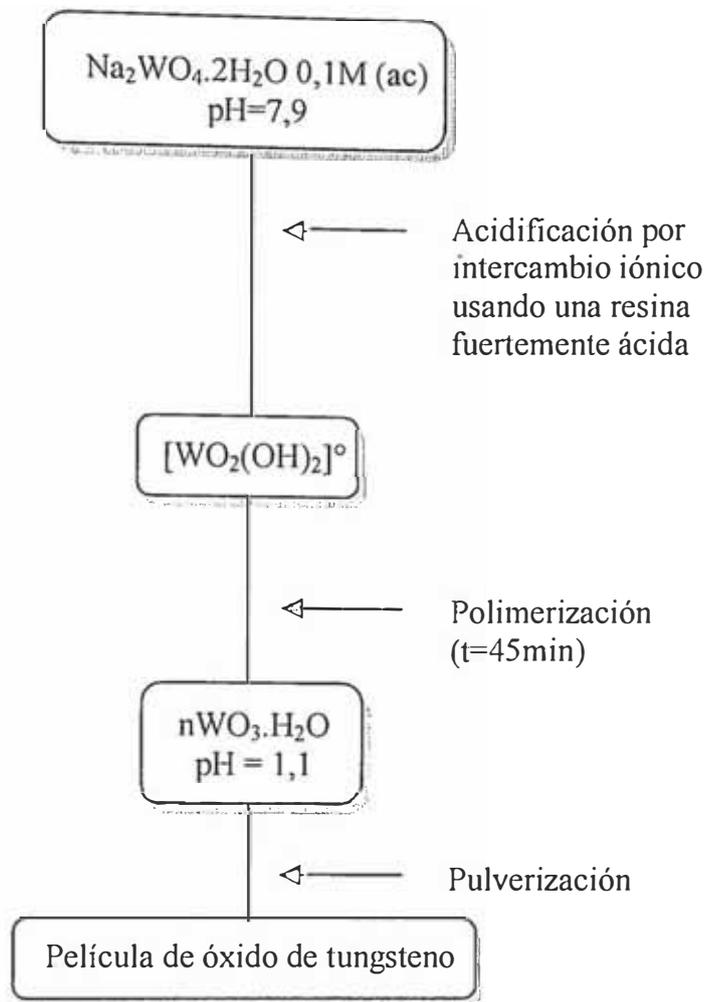


Figura 7.1. Representación esquemática del procedimiento seguido para la fabricación de las películas de óxido de tungsteno.

7.2.1.2. Películas de óxido de tungsteno fosforado

Se prepararon soluciones acuosas de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,1M y se agregaron diferentes proporciones molares de H_3PO_4 (85%) en los siguientes porcentajes: 1, 8,3, 30 50, 100, 300%. Las soluciones obtenidas de esta mezcla presentaron un pH=7,5 - 8, las cuales se hicieron pasar a través de una resina de intercambio iónico fuertemente ácida (Dowex 60-170 mesh). Luego de pasar por la resina de intercambio las soluciones presentaron un pH=1.4, instante en el cual empezamos a colectarlas. El esquema de la

fosfotungstato, preparada anteriormente. Se ha resumido este procedimiento en el esquema mostrado en la Figura 7.3.

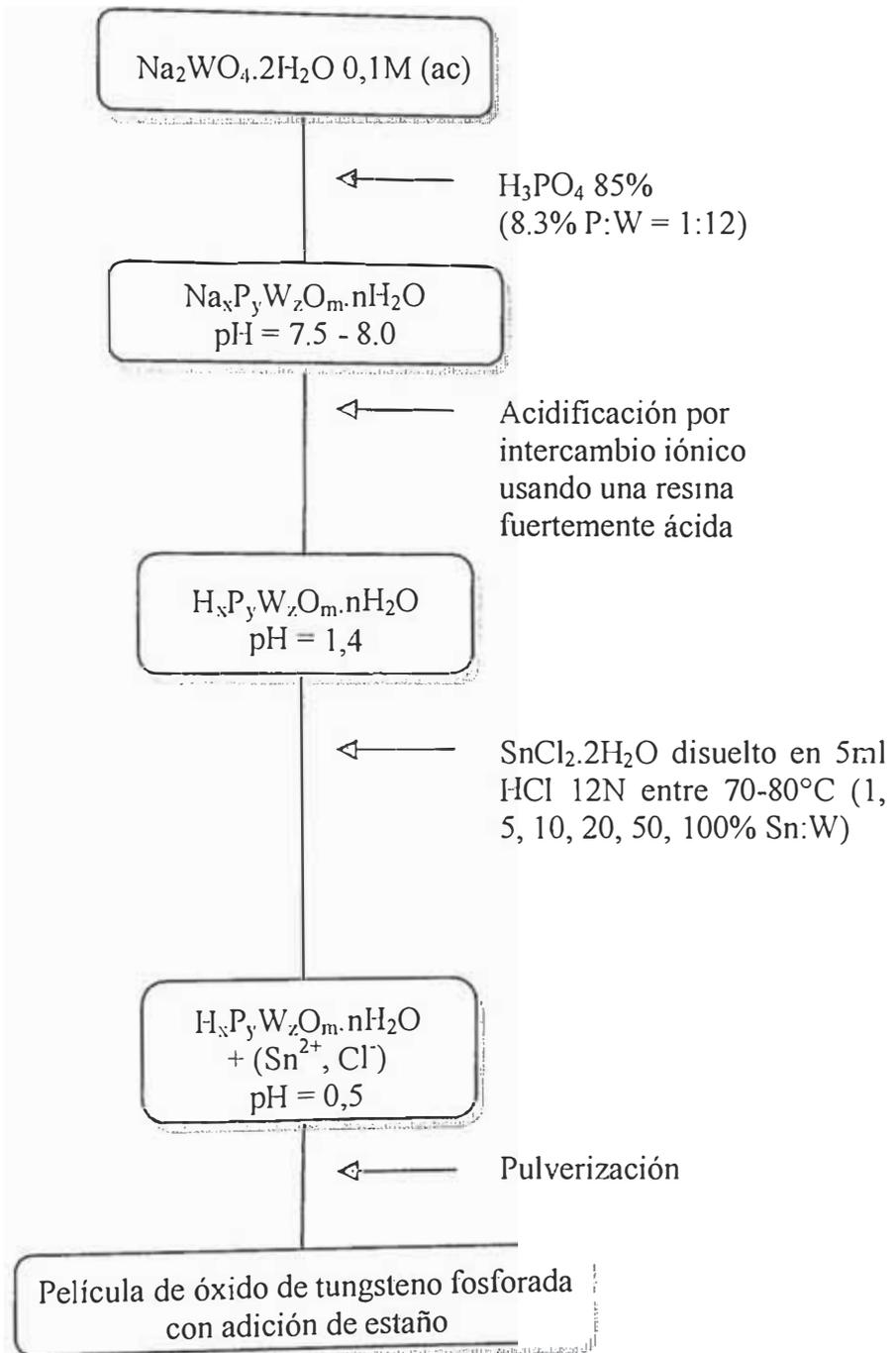


Figura 7.3. Representación esquemática del procedimiento seguido en la fabricación de las películas de óxido de tungsteno fosforado con adición de estaño.

7.2.2. PARAMETROS DEL PULVERIZADOR

Para la obtención de las películas, se empleó el sistema de pulverización neumática descrito en la sección 5.2. Las condiciones de pulverizado para la obtención de todas las películas, se indican en la Tabla 7.2.

Parámetro	Condición
Temperatura (°C)	430 (excepto muestras para estudio estructural por XRD, que fueron además depositadas a 300 y 350°C)
Flujo de aire (l/min)	9
Tiempo de pulverización (min)	40
Presión de aire (Kg/cm ²)	2
Distancia tobera-sustrato (cm)	1,1

Tabla 7.2. Condiciones en que se realizó la pulverización de las soluciones para la obtención de las películas.

Con estos parámetros se obtuvieron películas que mostraron electrocromismo pronunciado y óptima adherencia, sobre sustratos de vidrio, aluminio y de vidrio recubierto previamente con el conductor transparente ITO (In₂O₃:Sn).

7.3. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION

7.3.1. PELICULAS DE OXIDO DE TUNGSTENO Y OXIDO DE TUNGSTENO FOSFORADO

7.3.1.1. Medida del peso molecular de polímeros por dispersión de luz

Para estas mediciones se utilizó un equipo de dispersión de luz construido en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería [58]. Como fuente de luz se utilizó un haz láser He-Ne de 630 nm. El sistema usó fotodiodos de alta sensibilidad como detectores de luz y doble haz para eliminar oscilaciones de intensidad del láser.

Este equipo permite determinar el peso molecular de los polímeros tal como se demuestra en la sección 6.1. Al momento de realizar este trabajo el equipo no reportaba valores absolutos de peso molecular por falta de calibración, por lo cual los resultados del peso molecular del gel de tungsteno son considerados como proporcionales al valor verdadero.

Los resultados cualitativos obtenidos con este método, se utilizaron para detectar el inicio del proceso de gelificación. Se realizaron curvas Peso Molecular vs tiempo para diferentes proporciones de fósforo 0%, 1%, 5% y 8% P:W . Estas medidas fueron hechas a temperatura ambiente.

Las curvas obtenidas se muestran en la Figura 7.4.

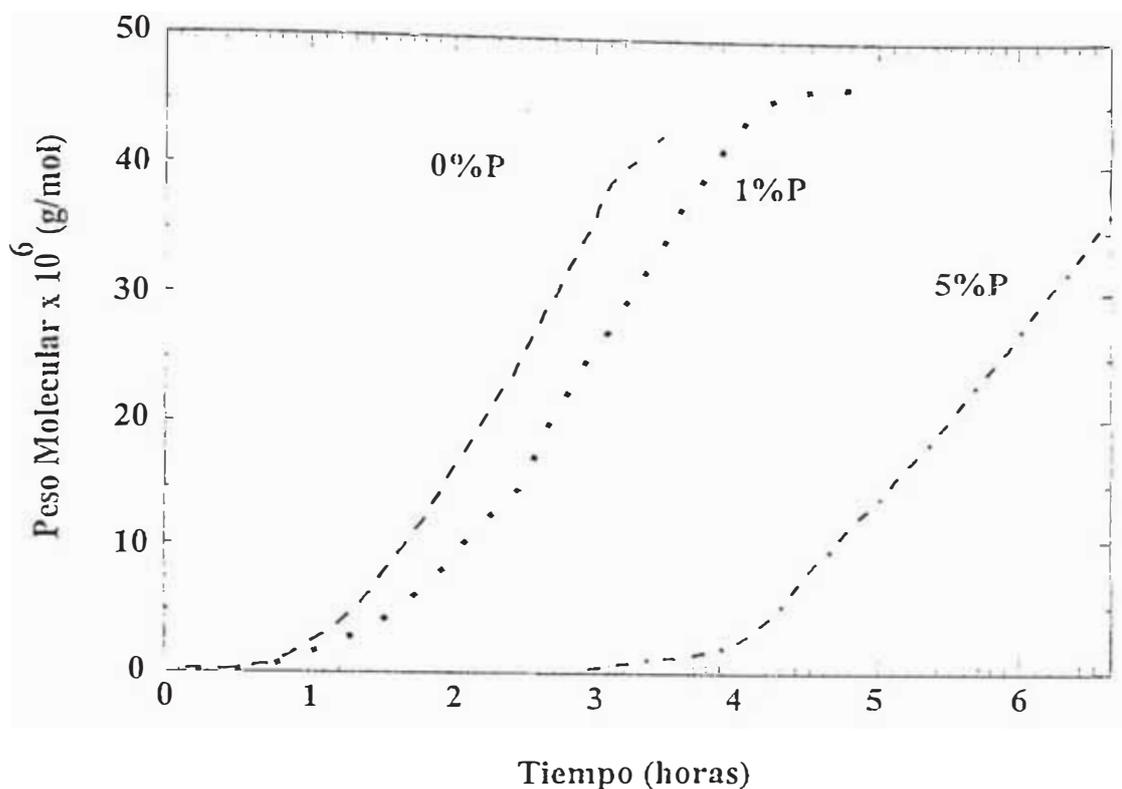


Figura 7.4. Curvas de polimerización para diferentes proporciones P:W, que muestran el tiempo de inicio de la polimerización

En la Figura 7.4. se observa que el inicio del crecimiento de las curvas, es retardado por la adición de fósforo en la solución. Por otro lado se observa que las pendientes de la porción lineal de las curvas son semejantes, lo cual indicaría una cinética de reacción semejante.

El inicio de la polimerización para el ácido politungsténico (0%P, 1%P) es de 45 min. Este es el tiempo esperado antes de rociar la solución. De esta manera se asegura que se está rociando la solución al inicio de su gelificación.

7.3.1.2. Análisis estructural

7.3.1.2.1. Espectroscopia infrarroja por reflexión

Las medidas de transmitancia y reflectancia infrarroja (IR) se realizaron utilizando un equipo Carl Zeiss Jena 73, Specord.

Las películas analizadas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio cubiertos con una película reflectante de aluminio previamente depositada por sputtering. El ángulo de incidencia de la radiación infrarroja fue de 45° .

En las Figura 7.5 (a) y (b), se muestran el espectro de reflexión infrarroja de una película de óxido de tungsteno y una película de óxido de tungsteno fosforado W:P = 12:1 respectivamente. En la Tabla 7.3 se especifican los números de onda correspondientes a cada vibración.

La baja intensidad de los picos puede explicarse por la dispersión de la radiación infrarroja, debido a que la película está formada por partículas de algunas micras de diámetro. Este efecto se discutirá en el siguiente capítulo.

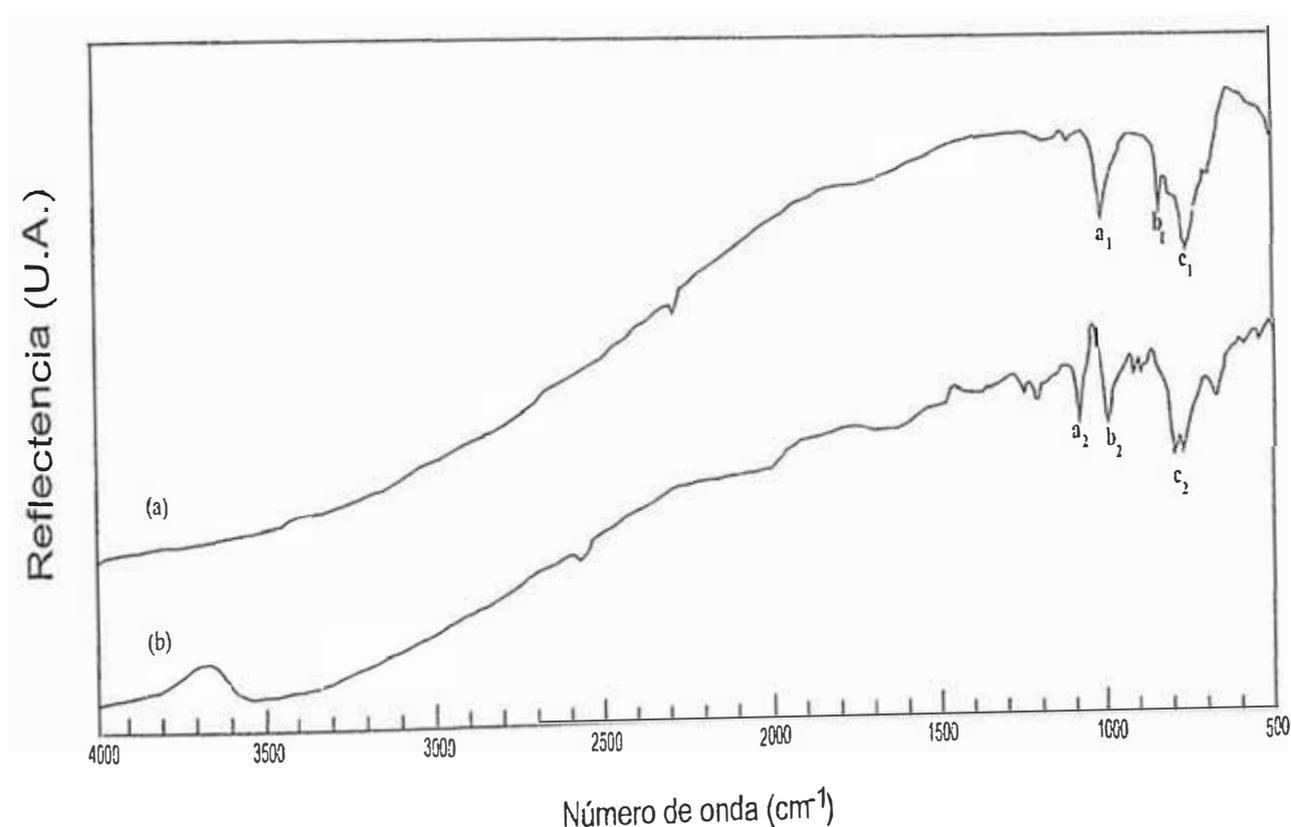


Figura 7.5. Espectros de reflexión infrarroja para una película de (a) óxido de tungsteno y (b) óxido de tungsteno fosforado con P:W = 1:12.

Pico	Asignación	WO ₃ película (cm ⁻¹)	PWA Película (cm ⁻¹)	WO ₃ polvo [75][76]	PWA polvo [51]
a ₁	W-O	1000	-	980	-
a ₂	P-O _a	-	1086	-	1080
b ₁	W-O-W	813	-	810	-
b ₂	W-O _a	-	983	-	984
c ₁	W-O-W	755	-	750	
c ₂	W-O _c -W	-	775	-	800

Tabla 7.3. Asignaciones de las bandas IR correspondientes a los espectros de la Figura 7.5.

A 3500 cm⁻¹ se presenta la banda típica del H₂O, la cual aparece también pero menos resuelta alrededor de 1600 cm⁻¹ [40]. Se observa además que para el caso de la película de óxido de tungsteno fosforado, la banda a 1600 cm⁻¹ se muestra mejor resuelta. Para el caso de P:W (1:12), el pico a₂ es atribuido al enlace P-O del [PW₁₂O₄₀]³⁻.

Los picos b₁ y c₁ son atribuidos a las vibraciones W-O-W del WO₃, así también el pico c₂ es asignado a la vibración W-O_c-W donde O_c es un oxígeno puente en la estructura del PWA.

7.3.1.2.2. Difracción de rayos X

Para la toma de estos espectros se utilizó un difractómetro de rayos X con un goniómetro Siemens modelo D5000, con monocromador de grafito y fuente de radiación CuKα a 50 kV y 40 mA.

Se analizaron tres películas de óxido de tungsteno fosforado (P:W=12:1) depositadas sobre vidrio a diferentes temperaturas: 300, 350 y 430 °C. La indexación de estos patrones de difracción se realizaron en base a las tablas JCDPS-ICDD. En la base de datos solo se encontraron los compuestos H₃PW₁₂O₄₀.21 H₂O y H₆P₂W₁₈O₆₂. Estos

dos compuestos serán utilizados para identificar, cuando sea posible, los picos de difracción obtenidos con nuestras muestras.

La Figura 7.6 muestra los difractogramas de rayos X obtenidos, en donde además se señalan con líneas rojas, las posiciones de los picos de difracción para el compuesto $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$, graficado de acuerdo a los valores del ángulo de Bragg y de intensidad que se encuentran en la tabla JCDPS-ICDD.

En las películas depositadas a 350°C y 430°C , el pico de mayor intensidad en $2\theta = 7.9$ corresponde al plano cristalográfico (110) de la molécula de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$. Los demás picos encontrados para la película depositada, a 350°C es decir en $2\theta = 10.8, 21.5, 26.6$ y 30.7 corresponden a los planos cristalográficos (210), (214), (430) y (043) respectivamente. En el caso de la película depositada a 430°C , los picos en $2\theta = 10.9, 24.1$ y 26.5 se asocian a los planos (210), (512) y (430) respectivamente.

Por otro lado el pico más intenso que aparece en el espectro de la película depositada a 300°C , no se asocia a ningún plano cristalográfico de cualquiera de las dos moléculas mencionadas, pero algunos de esos picos tal como $2\theta = 7.95, 10.7, 15.2, 18.7, 21.5, 24.0, 26.6, 30.8, 36.2$ y 39.4 corresponden a los planos cristalográficos (110), (210), (310), (004), (214), (512), (430), (043), (516) y (046) respectivamente, del $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$.

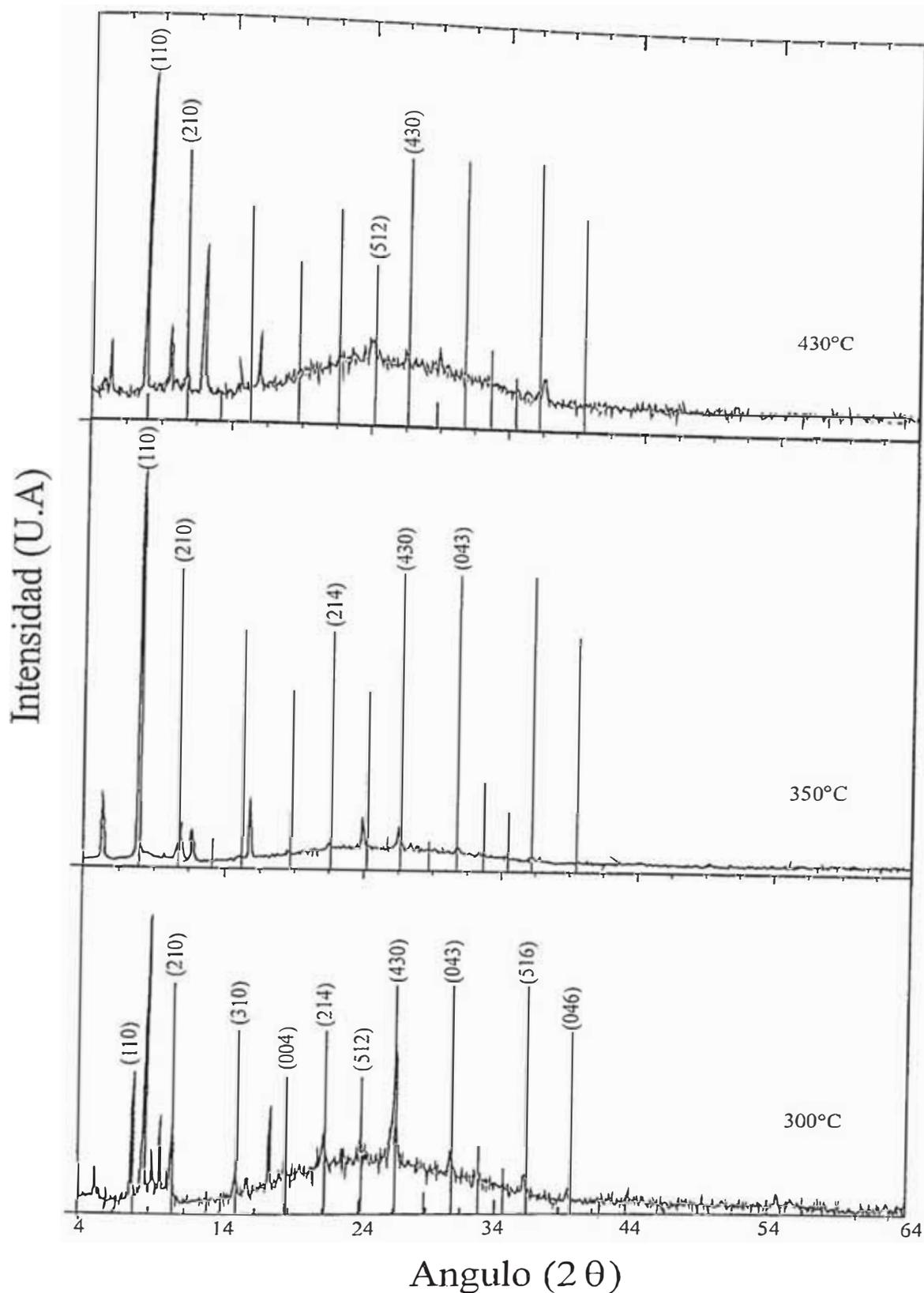


Figura 7.6. Espectro de difracción de rayos X de una película con P:W = 1:12, depositada sobre vidrio a diferentes temperaturas. Las líneas punteadas corresponden a las reportadas en el JCDPS-ICDD, para el compuesto $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$.

7.3.1.2.3. Espectroscopia UV-visible

En la Figura 7.7, se observa el espectro de absorción UV-Visible para una solución obtenida a partir de la mezcla de tungstato de sodio con ácido ortofosfórico en la proporción W:P = 12:1, luego de hacerla pasar por una resina Dowex de intercambio catiónico fuertemente ácida (ver apéndice 1). Para la toma del espectro se utilizó un espectrómetro UV-Visible Shimadzu UV-1201.

Se obtuvo un pico a 205 nm, que se ensancha formando dos bandas poco resueltas entre 240-320 y 320-400 nm. Según la referencia bibliográfica [16], este espectro es característico para especies que contienen moléculas de tungsteno y fósforo de la forma PW_{12} .

El coeficiente de absortividad molar máximo para este espectro es $\epsilon_{\max} = 5,5 \times 10^6$. Las dos bandas poco resueltas entre 240-320 nm y 320-400 nm, presentan coeficientes de absortividad molar de $2,57 \times 10^6$ y $1,71 \times 10^6$ respectivamente.

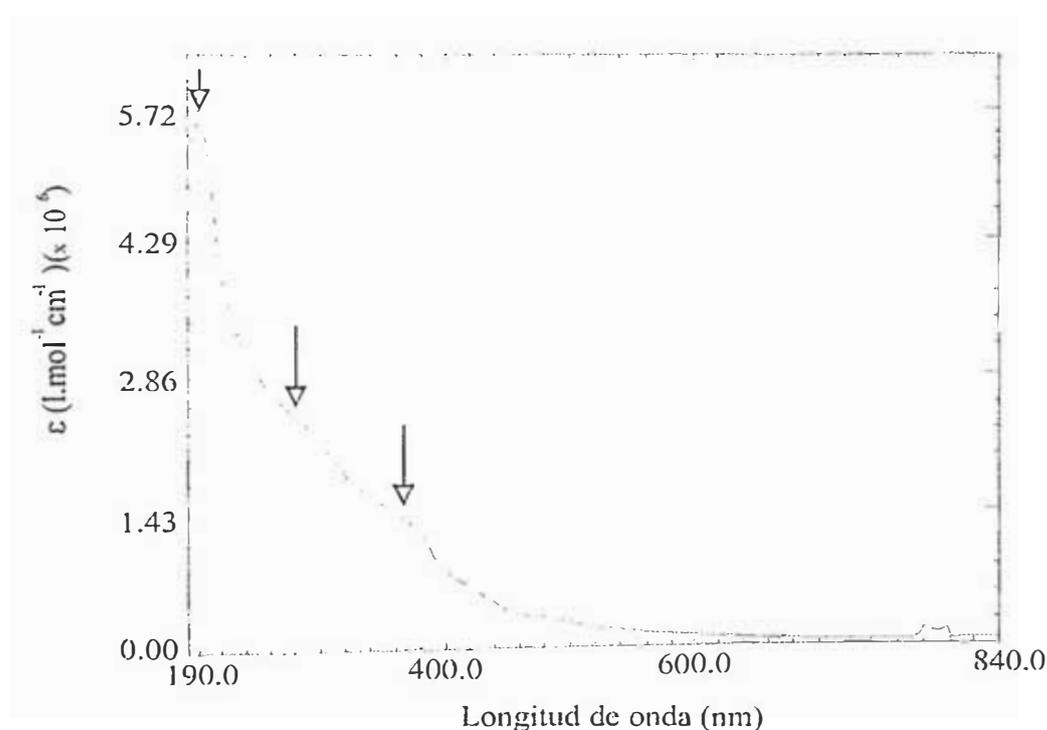


Figura 7.7. Espectro de absorción uv-visible de la solución mezcla de tungstato de sodio con ácido ortofosfórico en proporción P:W = 1:12, luego de hacerla pasar por una resina de intercambio catiónico.

7.3.1.3. Análisis morfológico

7.3.1.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido

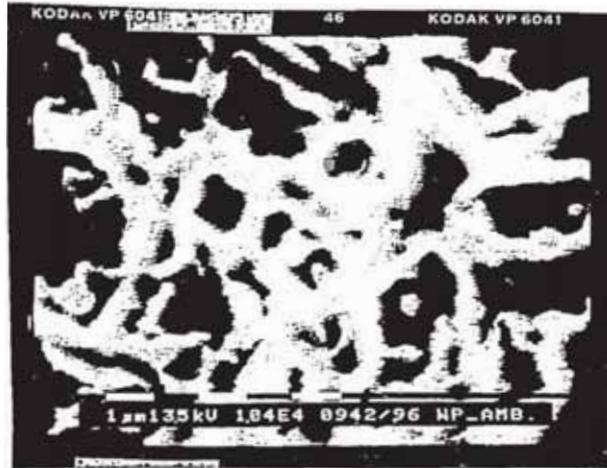
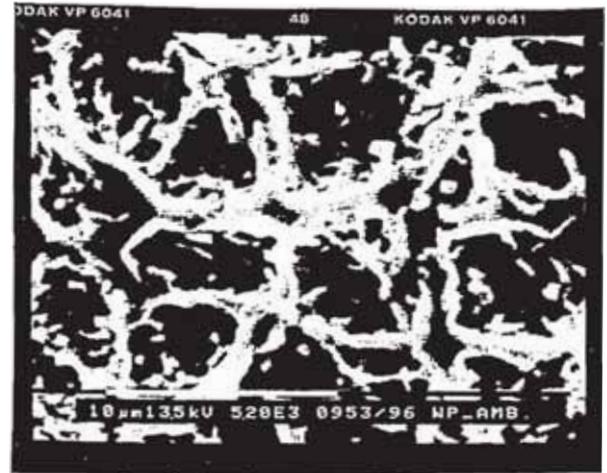
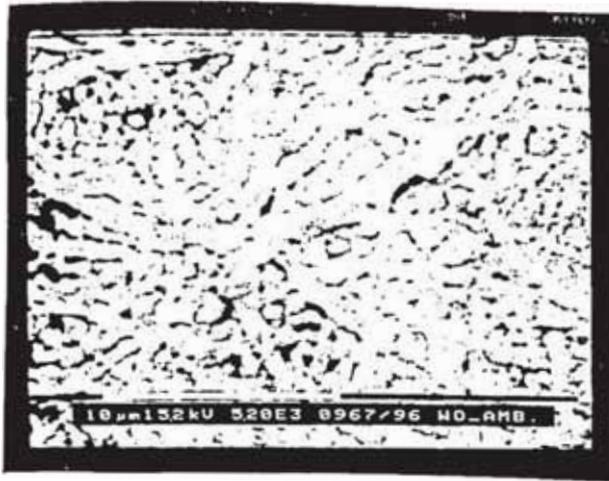
Se estudió la morfología de las películas mediante un análisis por MEB utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido Philips 500.

Las películas de óxido de tungsteno y óxido de tungsteno fosforado, fueron recubiertas con una capa de oro por el método de sputtering, con una corriente de $i = 20 \text{ mA}$ y presión $8 \times 10^{-1} \text{ atm}$ durante 20 segundos. Esto se realiza con la finalidad de obtener un mayor contraste en la imagen.

Se caracterizaron dos películas, una correspondiente a óxido de tungsteno y la otra a óxido de tungsteno fosforado, con $P:W = 1:12$, para poder observar con claridad el efecto del fósforo en la morfología de las películas. Las micrografías se muestran en la Figura 7.8.

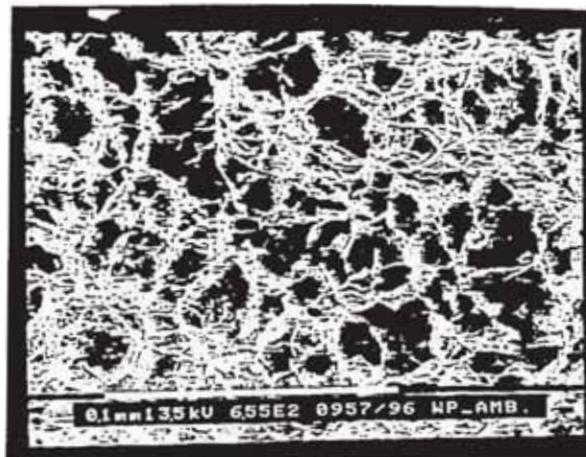
De las micrografías obtenidas, distinguimos dos estructuras diferentes. La que corresponde a las películas de WO_3 , muestra una estructura homogénea de partículas semiesféricas de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ de diámetro en estados intermedios de coalescencia.

De acuerdo a las micrografías obtenidas por MEB, la morfología de las películas de óxido de tungsteno fosforado, están formadas por dos fases, una de ellas crece en la parte superior y muestra largos puentes fibrosos que forman cavidades de alrededor de $10 \mu\text{m}$. Por debajo de esta primera capa se observa una estructura de partículas de menor diámetro $\sim 1 \mu\text{m}$, similar a las encontradas en las películas hechas a partir del gel de tungsteno.



(a)

(b)



(c)

Figura 7.8. Micrografías MEB de (a) una película de óxido de tungsteno y (b) una película de óxido de tungsteno fosforado con P:W = 1:12; (c) micrografía de una película de óxido de tungsteno fosforado con P:W = 1:12, mostrando las gotas que llegan al sustrato.

7.3.1.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica

Para el análisis morfológico por microscopía de fuerza atómica de los recubrimientos, se utilizó un microscopio de fuerza atómica PARK Scientific Instrument. Las muestras analizadas fueron recubrimientos de WO_3 , depositados a partir del ácido politungsténico. La morfología de las películas de WO_3 se muestran en la Figuras 7.9 .

En las imágenes de la Figura 7.9 (a) y (b) se observa el entrecruzamiento del contorno de las gotas del gel que llegan al sustrato. Estas circunferencias presentan un diámetro de alrededor de $20 \mu\text{m}$ y están formadas por cadenas del material viscoso que ha sido pulverizado.

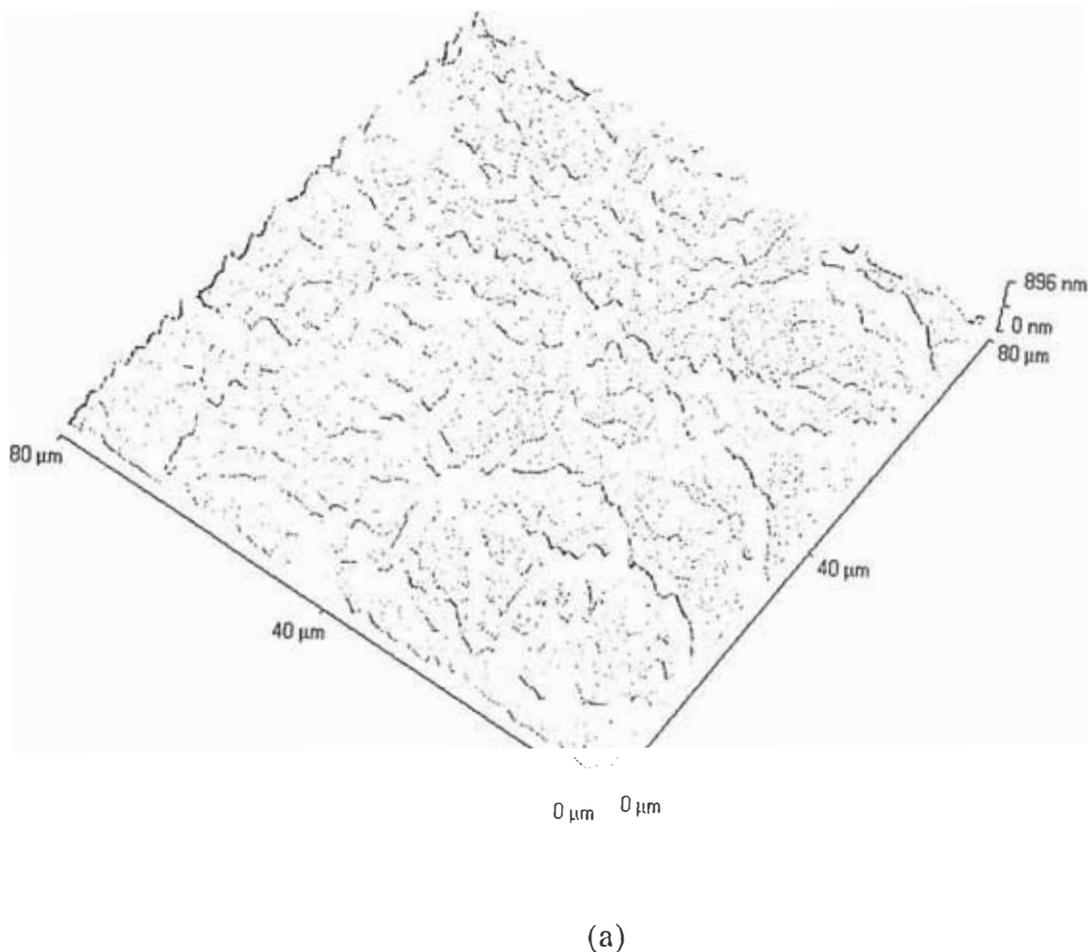


Figura 7.9. Micrografías AFM para una película de óxido de tungsteno, (a) observación de anillos superpuestos.

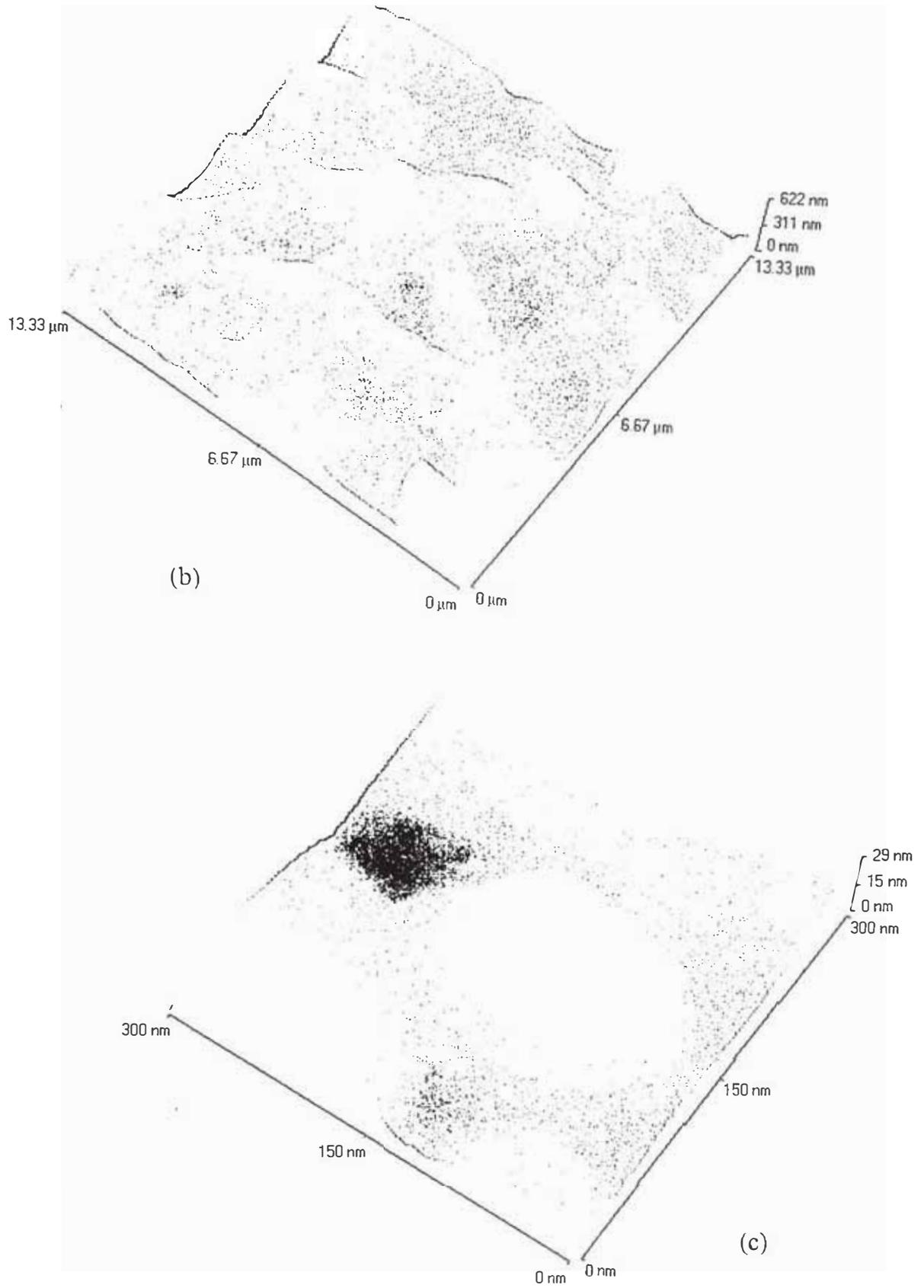


Figura 7.9. (b) detalles de la intersección de los anillos; (c) detalle de la interface entre los anillos.

Al igual que las imágenes mostradas por MEB, estos anillos entrecruzados describen el impacto de las gotas del gel sobre el sustrato. La ventaja de esta técnica es que se ha podido observar con mayor claridad los bordes de estos anillos los cuales están constituidos por pequeñas partículas ~100 nm. En la Figura 7.9 (c) se observa una partícula y la conectividad con las partículas que la rodean.

7.3.1.4. Análisis elemental

7.3.1.4.1. Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos X

La muestra analizada fue una película de óxido de tungsteno fosforado, preparada a partir de una solución que contenía la proporción molar W:P=1:12. Los espectros obtenidos mediante esta técnica se presentan en las Figuras 7.10 (a) - (d).

El espectro muestra un pico de tungsteno, que tiene una contribución del orbital W 4f ($4f_{5/2}$ y $4f_{7/2}$), con una energía de ligadura $E_B = 36,5$ eV lo cual corresponde al compuesto WO_3 (ver Figuras 7.10a y 7.10c). El pico de oxígeno tiene una contribución predominante del orbital O 1s de 530 eV, lo cual podría ser un enlace O-H (ver Figuras 7.10a y 7.10b). La señal del fósforo P 2p con 134,4 eV (ver Figura 7.10c), podría estar asociado con $NaPO_3$ (134 eV), P_2O_5 (135 eV) o algún producto similar quizás hidratado.

Además aparece un pico del carbono 1s a una energía de 288,5 eV (ver Figura 7.10a), que podría ser producto de contaminación del material o de la absorción de gases CO_2 , CO por parte del tungsteno (sensor de gas).

La relación de las áreas del espectro (singlete P 2p/ doblete W 4f) multiplicado por las sensibilidades correspondientes nos determina aproximadamente la relación molar entre P:W. Al efectuar este cálculo obtenemos una relación aproximada de 1:14 de P:W.

7.3.1.5. Análisis electroquímico

7.3.1.5.1. Voltametría cíclica . Estudio del electrocromismo.

Los experimentos de voltametría cíclica se realizaron en un potenciostato Wenking POS 73 . Se empleó una celda electroquímica estándar de tres electrodos, que usa como electrodo de trabajo (ET) la película electrocrómica sobre ITO, como contraelectrodo (CE) se utilizó una lámina de platino y como electrodo de referencia Calomel Saturado (ER). El electrolito utilizado fué LiClO_4 0,1M en carbonato de propileno.

Las medidas de voltametría cíclica se realizaron a una velocidad de barrido de 10 mV/s y fueron hechas “in-situ” con las medidas de transmitancia óptica monocromática (632.8 nm) para lo cual se utilizó un haz láser He-Ne y un fotodetector de silicio. El valor de transmitancia que se reporta está referido al sistema celda + electrolito + muestra, usándose como 100% de transmitancia a aquella que corresponde al sistema celda + electrolito.

El rango óptimo de potencial fué de -1,5 V a +1,5 V. Previamente se comprobó que en este rango no se produce la descomposición del electrolito y se obtiene pronunciado electrocromismo.

Los voltagramas obtenidos para películas con diferentes %P:W se muestran en la Figura 7.11.

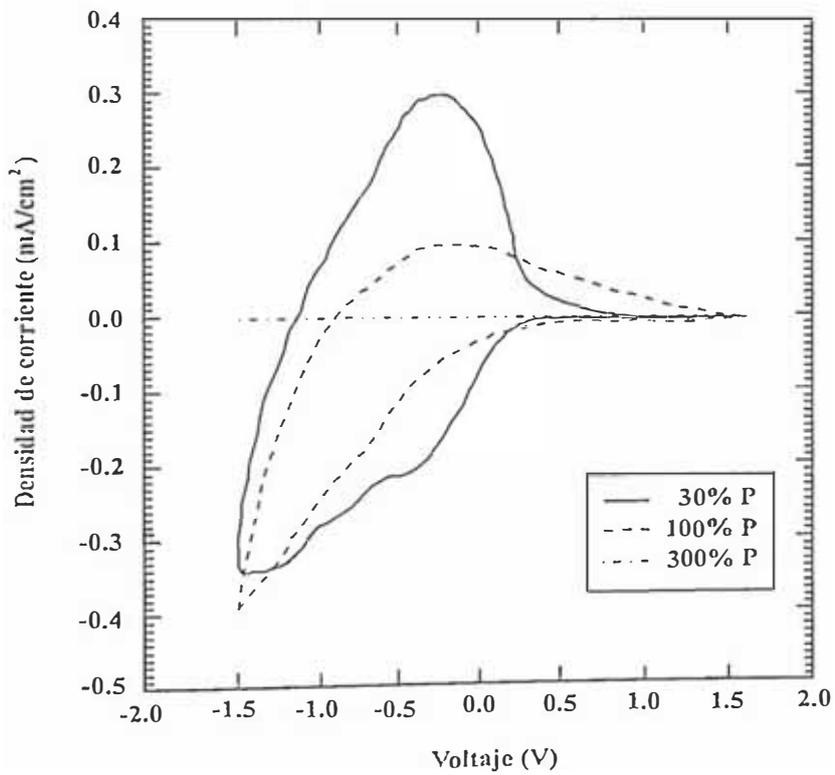
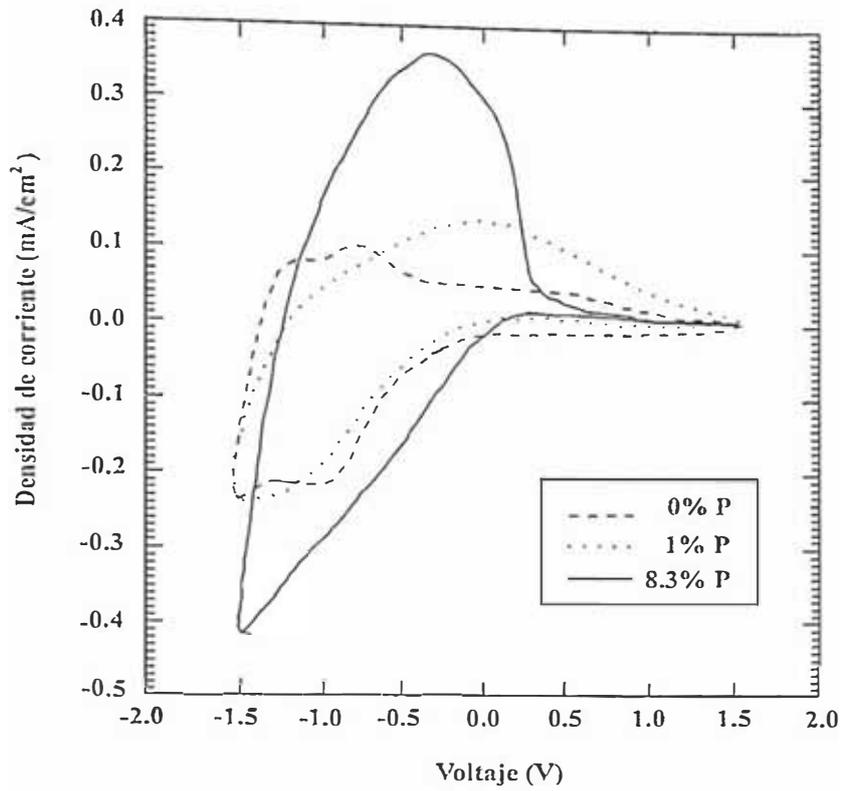


Figura 7.11. Voltametrías cíclicas de películas con diferentes %P:W. La velocidad de barrido fue 10 mV/s.

Es notoria la diferencia en área que presentan los voltagramas de las diferentes películas según la cantidad de fósforo que contienen. Estas áreas son proporcionales a las cantidades de carga que se insertan en el material, es por ello que se ha elaborado un gráfico (ver Figura 7.12) de carga insertada vs. %P:W, donde es posible identificar el porcentaje adecuado de Fósforo para el cual la cantidad de carga insertada es máxima:

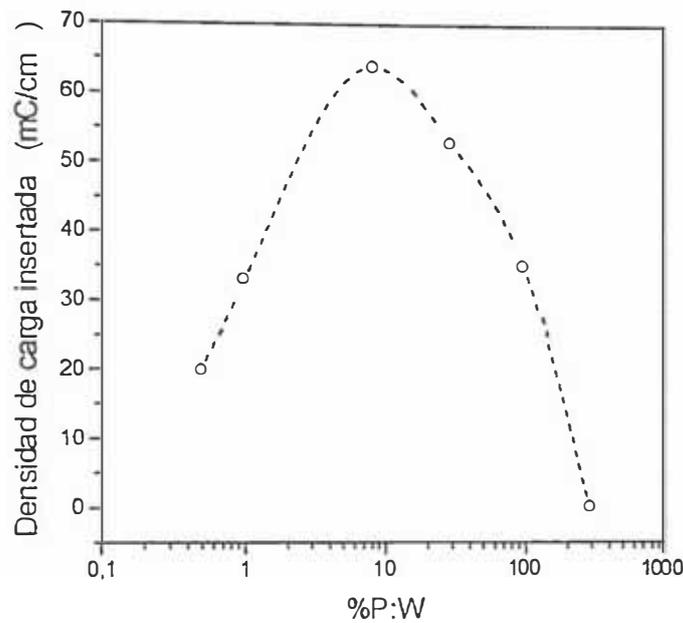


Figura 7.12. Variación de la cantidad de carga insertada en la película con respecto a la proporción P:W.

Se midió la durabilidad de una película de óxido de tungsteno fosforado (P:W=1:12) al ciclaje de potencial, encontrándose que en los primeros 40 ciclos el sistema se mantiene estable con una cantidad de carga insertada de 50 mC/cm² y un contraste óptico de ~48%, hasta los 100 primeros ciclos. Al llegar a los 130 ciclos la película se ha degradado, reduciendo la cantidad de carga que se inserta a 24 mC/cm² y a su vez el contraste óptico hasta 17%.

El ciclaje voltamétrico y los valores de transmitancia óptica tomada in-situ se muestran en la Figura 7.13.

7.3.1.5.2. Impedancia electroquímica

Para las medidas de la impedancia electroquímica de los recubrimientos se utilizó una interfase Solartron 1285 acoplada al instrumento Solartron 1250. La amplitud de la señal de voltaje ac superpuesta al potencial dc fue 5mV. El barrido de frecuencias ac fue desde 4 KHz a 4 mHz. El control y la adquisición de datos fue realizado por computadora.

Se realizaron medidas de impedancia para un recubrimiento de óxido de tungsteno y uno de óxido de tungsteno fosforado, a diferentes potenciales catódicos del electrodo. Los resultados se muestran en los gráficos de Nyqvist y de Capacitancias de la Figura 7.14.

En la Figura 7.14a, se muestra el gráfico de Nyqvist para un recubrimiento de óxido de tungsteno. Se observa que a medida que el potencial del electrodo se hace más catódico, el semicírculo resuelto entre las frecuencias de 4 kHz a 25 Hz se hace más pequeño. A partir de 25 Hz, se levanta una línea recta, con pendientes entre $\sim 50-55^\circ$. En la Figura 7.14b, se muestra el gráfico de Nyqvist para un recubrimiento de óxido de tungsteno fosforado, en el cual se observa para el potencial de equilibrio, la formación de un semicírculo no bien definido, el cual tiende a desaparecer a medida en que se incrementa el potencial catódico de electrodo. Además, el valor de la impedancia al máximo valor de frecuencia, disminuye a medida que se incrementa el potencial catódico. Las rectas obtenidas tienen una pendiente de aproximadamente $\sim 70-75^\circ$ entre el rango de frecuencias de 40Hz a 4Hz y de $\sim 80-85^\circ$ entre el rango de frecuencias de 4Hz a 4 mHz.

En las Figura 7.14c se muestran los resultados obtenidos al graficar la parte imaginaria de las capacitancias vs. la parte real, para un recubrimiento de óxido de tungsteno, observándose la formación de semicírculos a bajos potenciales catódicos, los mismos que desaparecen o se hacen muy grandes a medida que se incrementa el potencial catódico del electrodo. Por otro lado, la Figura 7.14d, que corresponde al gráfico de capacitancias para un recubrimiento de óxido de tungsteno fosforado,

muestra claramente semicírculos que van creciendo a medida que el potencial catódico de electrodo disminuye.

Como puede apreciarse, los gráficos de Nyqvist para el recubrimiento de óxido de tungsteno fosforado (Figura 7.14b) no muestran forma definida para altas frecuencias, por lo tanto no proporcionan mayor información sobre el comportamiento electroquímico del material, sin embargo los gráficos de capacitancias (Figura 7.14c) sí lo hacen. Los semicírculos formados en el gráfico de capacitancias, según la literatura indican un comportamiento capacitivo de los recubrimientos. Esto será discutido en detalle en el capítulo 6.

7.3.2. PELICULAS DE OXIDO DE TUNGSTENO FOSFORADO CON ADICION DE ESTAÑO.

7.3.2.1 Análisis estructural

7.3.2.1.1. Espectroscopia Infrarroja por transmisión

Las películas analizadas fueron desprendidas mediante raspado y se tomó 0,0015 g de las mismas para mezclarse con 0,5 g de KBr grado espectroscópico. Con esta mezcla se fabricó una pastilla mediante prensado entre 8-9 KPa.

En la Figura 7.15, se pueden observar 7 espectros de absorción infrarroja. Los dos primeros corresponden a los reactivos SnO_2 y $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, MERCK y Aldrich respectivamente, los cuales nos han servido como patrón para analizar los diferentes picos y/o bandas que se presentan en las películas fabricadas con diferentes porcentajes molares de Sn:W. Los cinco espectros que aparecen a continuación en la Tabla 7.4 corresponden a películas de óxido de tungsteno fosforado (W:P = 12:1) con porcentajes diferentes de moles de estaño 1, 5, 10, 20 y 100 % de Sn con respecto a las moles de tungsteno.

Se puede observar que los espectros con contenido de estaño 1, 5, 10 y 20% Sn:W, presentan dos bandas poco resueltas, cuyos máximos de absorbancia se encuentran uno alrededor de 1000 cm^{-1} y el otro a 750 cm^{-1} . La primera, correspondería a los picos p_2 y p_3 del PWA reactivo. Sin embargo, para la muestra con contenido de estaño 100% Sn:W, si se observan picos que pueden ser asociados como se indica en la Tabla 7.5.

Pico	Asignación	Número de onda (cm^{-1})	PWA Reactivo	SnO_2 Reactivo
s1	P-O	1070	1070	-
s2	W-O-W	960	960	-
s3	W-Ob-W	860	870	-
s4	W-Oc-W	720-840	725-820	-
s5	Sn-O-Sn	600-700	-	500-700

Ob: oxígeno externo, Oc: oxígeno interno.

Tabla 7.5. Asignaciones de las bandas IR correspondientes a los espectros de la Figura 7.15.

Además, es notorio en todos los espectros, excepto en el de SnO_2 , la aparición de bandas y/o picos entre 1500 y 1600 cm^{-1} los cuales pueden ser asociados al modo de vibración “bending” del agua, que en presencia de átomos de tungsteno pueden resultar en vibraciones W-OH [9]. También se observa una banda ancha entre 3000 y 3500 cm^{-1} correspondiente al modo de vibración “stretching” de la molécula de agua [9].

7.3.2.1.2. Espectroscopia Infrarroja por reflexión

Además se estudiaron 4 películas de óxido de tungsteno fosforado (W:P=12:1), con contenidos diferentes en moles de estaño: 0, 1, 10, 20 y 100 % de Sn con respecto a las moles de tungsteno. Los espectros se muestran en la Figura 7.16 y las asignaciones correspondientes de las bandas IR se listan en la Tabla 7.6.

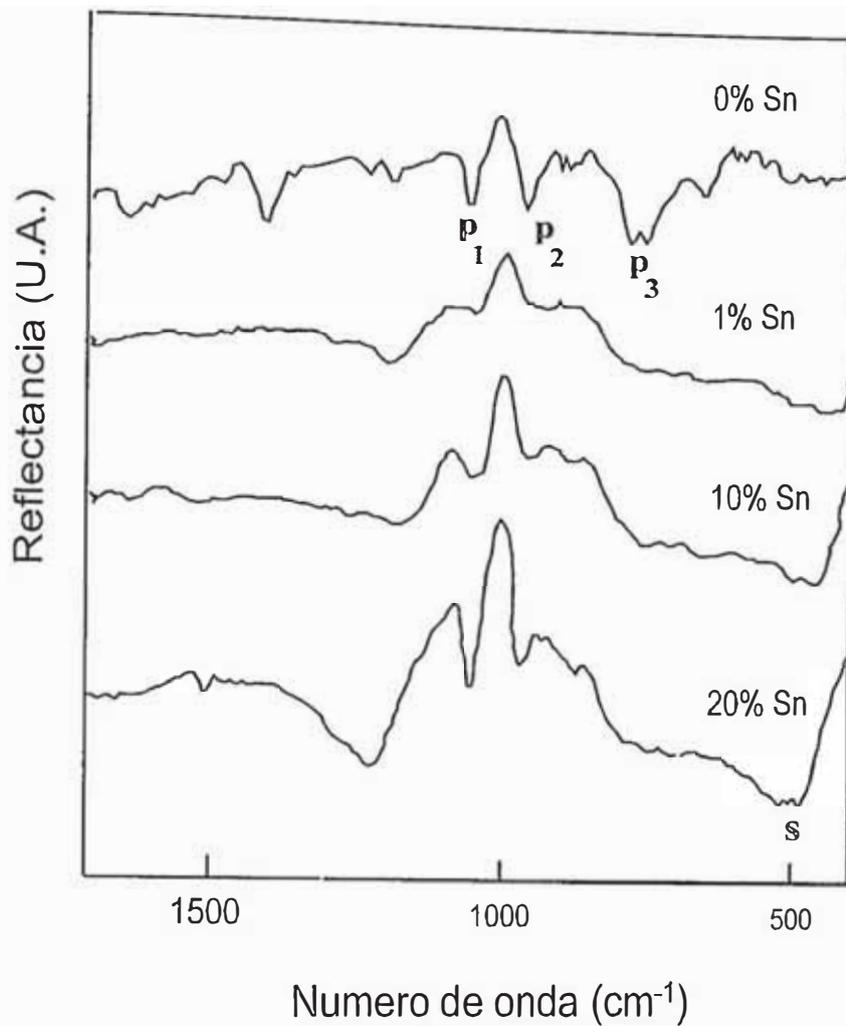


Figura 7.16. Espectros de reflexión infrarroja para películas con (a)0%, (b)1%, (c) 10%, y (d) 20% moles de Sn con respecto a las moles de W.

Pico	Asignación	Número de onda (cm ⁻¹)	PWA película [51]	SnO ₂ reactivo
s	Sn-O-Sn	480-560	-	500-700
p ₁	P-O	1060	1080	-
p ₂	W-O	950-1000	984	-
p ₃	W-Oc-W	750-810	775	-

Ob: oxígeno externo.

Oc: oxígeno interno.

Tabla 7.6. Asignaciones de las bandas correspondientes a los espectros de la Figura 7.16.

Se observa que un incremento en las proporciones de Sn, produce una mayor definición de los picos correspondientes a PWA en la película. Además, como es de esperarse el pico “s” se define mejor a mayor contenido de Sn, ya que correspondería a la vibración Sn-O-Sn “stretching” [78].

7.3.2.1.3. Espectroscopia Mössbauer

El equipo utilizado fue un equipo ELSCINT conectado a una computadora personal con tarjeta multicanal para la adquisición de datos, utilizándose el método por electrones de conversión (CEMS).

La película analizada fue una película de óxido de tungsteno fosforada con 50% en moles de estaño con respecto al tungsteno.

En la Figura 7.17 se muestra el espectro Mössbauer de la muestra mencionada.

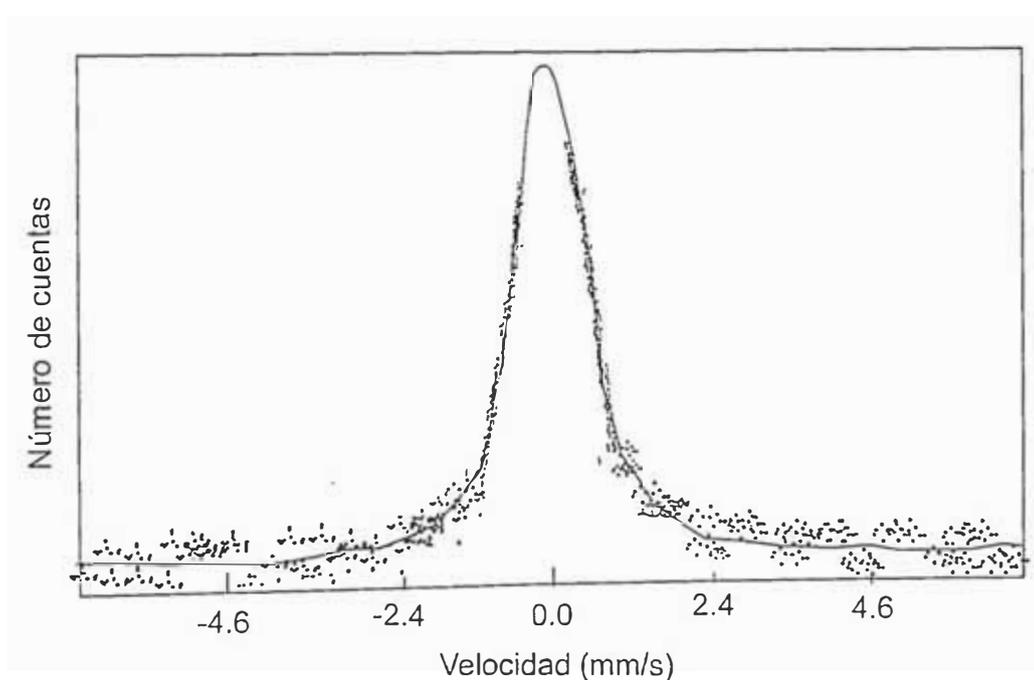


Figura 7.17. Espectro CEMS para una muestra con 50% moles de Sn con respecto a las moles de W. La muestra presenta resistividad eléctrica $\sim 5-10 \text{ k}\Omega$

Luego de realizar el ajuste de los parámetros del espectro se obtienen los valores de -0,03 y 0,5 mm/s para el desplazamiento isomérico (IS) y el desdoblamiento cuadrupolar (QS) respectivamente. Estos valores pueden asociarse a los parámetros IS y QS del óxido de estaño (IV) encontrados en referencias bibliográficas [79], como será discutido en el siguiente capítulo. Los parámetros se mencionan en la Tabla 7.7.

Parámetros	Muestra	SnO ₂ [79]
IS	-0.029	-0.031
QS	0.504	0.49

Tabla 7.7. Parámetros de corrimiento isomérico (IS) y desdoblamiento cuadrupolar (QS) para una película de óxido de tungsteno fosforada con 50% Sn:W. Se muestran además, los parámetros IS y QS del óxido de estaño (bulk).

7.3.2.2. Análisis morfológico

7.3.2.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido

El equipo utilizado para el análisis por MEB, fue descrito anteriormente (pág. 65). Se analizaron películas con diferentes porcentajes de estaño, esto es, 1, 10, 50 y 100% moles de Sn con respecto a las moles de W. Las imágenes se muestran en las Figuras 7.18.

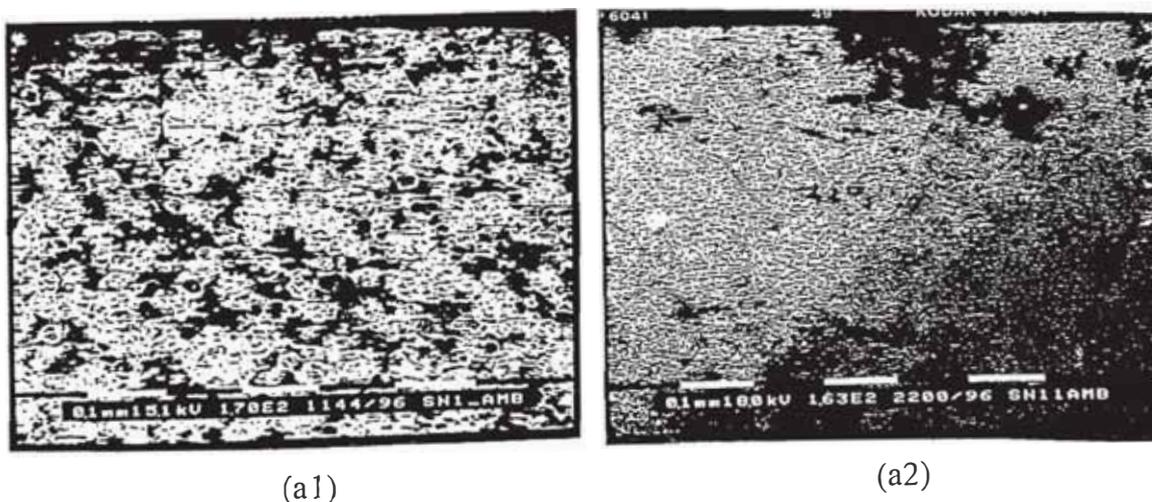


Figura 7.18. Micrografías Electrónicas de Barrido para muestras con (a1)1% (a2)50% moles de Sn con respecto a las moles de W.

Las imágenes muestran una variación en la morfología de las películas de acuerdo a la cantidad de Sn presente. En el bloque de imágenes (a) se observa que a medida que se incrementa la cantidad de Sn en la muestra, las circunferencias (gotas) entrecruzadas del material desaparecen formando una superficie continua, sobre la cual se han depositado partículas no homogéneas de diferentes tamaños. En los bloques (b) y (c) se observa que el número de partículas se incrementa con la cantidad de estaño en la muestra.

7.3.2.2.2. Microscopía de Fuerza Atómica

Se analizó por AFM una película de óxido de tungsteno fosforado con 20% Sn:W. La morfología de la película se muestra en la Figura 7.19.

En la imagen de la Figura 7.19, se observan partículas irregulares sobre un fondo relativamente homogéneo lo que hace presumir una separación de fases. Obsérvese que la morfología del fondo se aprecia con más detalle por este método que la obtenida por MEB (ver Figuras 7.18).

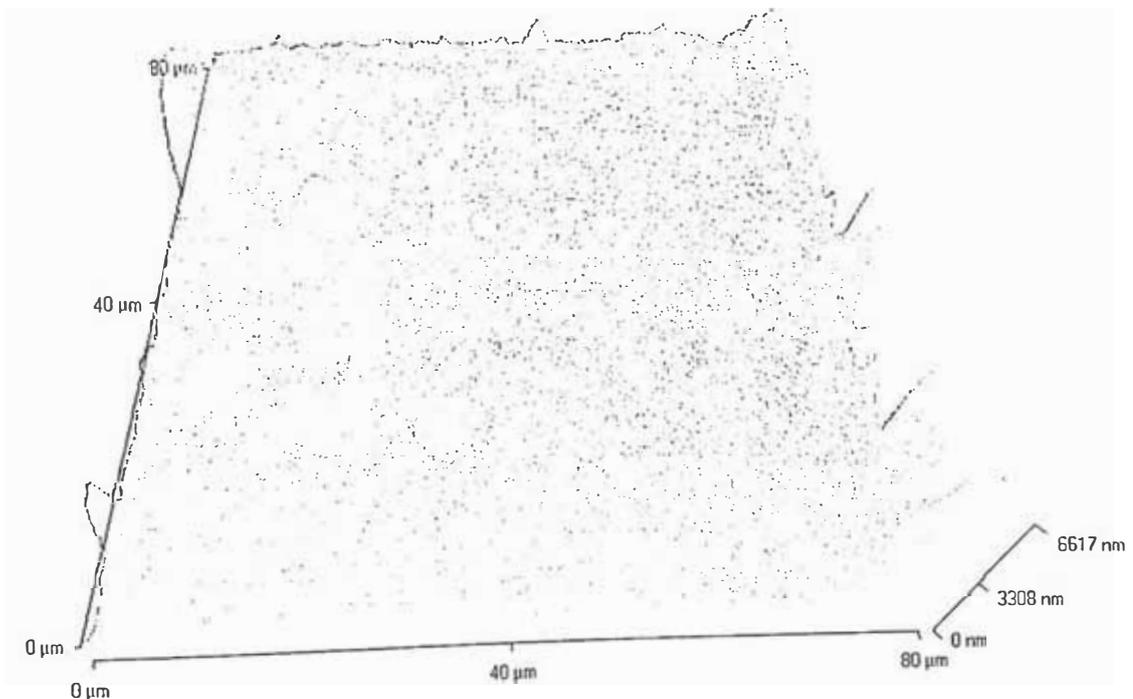


Figura 7.19. Micrografía AFM para una película con 20%Sn:W. Se observa una aparente separación de fases.

7.3.2.3. Análisis elemental

7.3.2.3.1. Espectroscopia de Dispersión de rayos x

Para la toma de los espectros de rayos X dispersados, se utilizó un sistema de microanálisis EDX-560/DX90 acoplado a un MEB marca Jeol JSM58001v.

Se analizaron películas con los siguientes contenidos de estaño, Sn:W : 1%, 5%, 10%, 20%, 50% y 100%. En la Figuras 7.20.1 - 7.20.6 se muestran tres tipos de figuras para cada película analizada: a. micrografía de una zona seleccionada de la película; b. mapeo (distribución atómica) de los átomos de tungsteno en la zona seleccionada en a.; c. mapeo de los átomos de estaño en la zona seleccionada en a.; d. composición elemental promedio en la zona. Para el caso de las películas con 20% Sn:W, se muestran además tres figuras e., f. y g. que corresponden a las anteriormente mencionadas a., b. y c. respectivamente, pero en una zona diferente de la película. Para el caso de la película con 100%Sn:W, la figura e. corresponde a un análisis de composición elemental en una parte de la región seleccionada en a. Las características de las muestras analizadas están mencionadas en la leyenda de las figuras correspondientes a cada una de ellas.

Esta técnica experimental confirma lo que la microscopia de fuerza atómica insinuaba, esto es, la separación de fases entre el material que contiene tungsteno y el que contiene estaño. A medida que se incrementa la cantidad de estaño, las gotas sobre el sustrato desaparecen y en cambio se forman partículas que básicamente contienen tungsteno, sobre un fondo que corresponde a una película de óxido de estaño. Eso concuerda con los resultados obtenidos a partir de los experimentos anteriores, tales como Mössbauer y reflectancia infrarroja.

El mapeo elemental de puntos ha sido una técnica definitiva para determinar espacialmente la composición del material obtenido, de acuerdo a su morfología.

7.3.2.4. Análisis electroquímico

7.3.2.4.1. Voltametría cíclica . Estudio del electrocromismo.

Fueron estudiadas películas de óxido de tungsteno fosforadas (W:P=12:1) con diferentes porcentajes de estaño 1, 5, 10, 20 y 100 % de Sn con respecto a las moles de tungsteno, depositadas sobre un sustrato conductor de ITO.

Todas las medidas se llevaron a cabo en un rango de potencial de -1,5 a +1,5 V, con una velocidad de barrido de 10 mV/s.

Las curvas se muestran en la Figura 7.21.

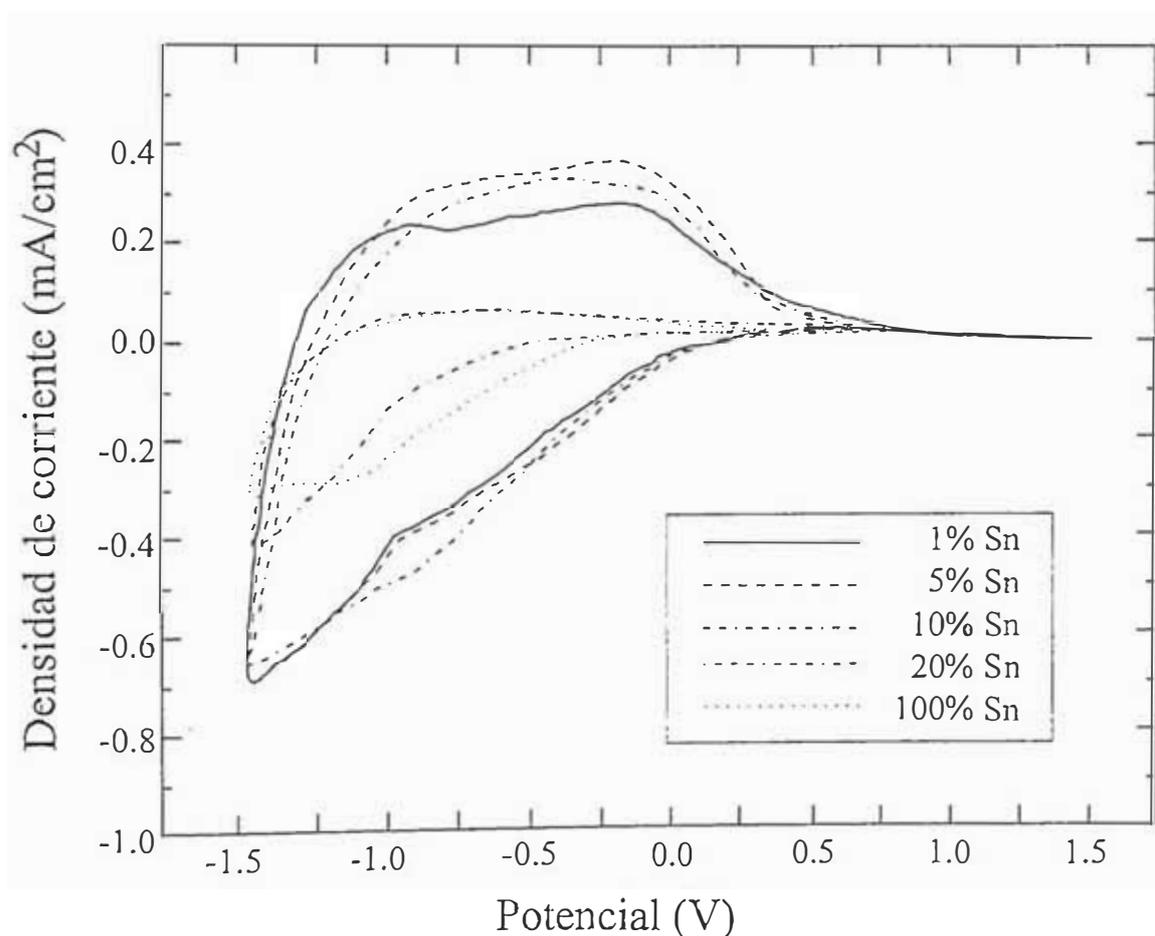


Figura 7.21. Voltametrías cíclicas de películas con (a)1%, (b)5%, (c) 10% y (d) 20% y (e)100% moles de Sn con respecto a las moles de W. La velocidad de barrido en todos los casos fue de 10 mV/s.

Se observa que la cantidad de carga insertada ha disminuido considerablemente con la introducción de Sn en la muestra. Así por ejemplo, muestras con 1% y 100% Sn:W presentan una cantidad de carga insertada de 71,5 y 22,9 mC/cm^2 respectivamente.

Cabe destacar que las muestras con 50 y 100% de Sn:W presenta resistividad eléctrica del orden de $\sim 5\text{-}10\text{k}\Omega$. Aprovechando esta propiedad se realizó pruebas de ciclaje voltamétrico en películas con 50% Sn:W, depositadas sobre sustrato de vidrio, sin el recubrimiento conductor ITO. La Figura 7.22 muestra la voltametría cíclica obtenida.

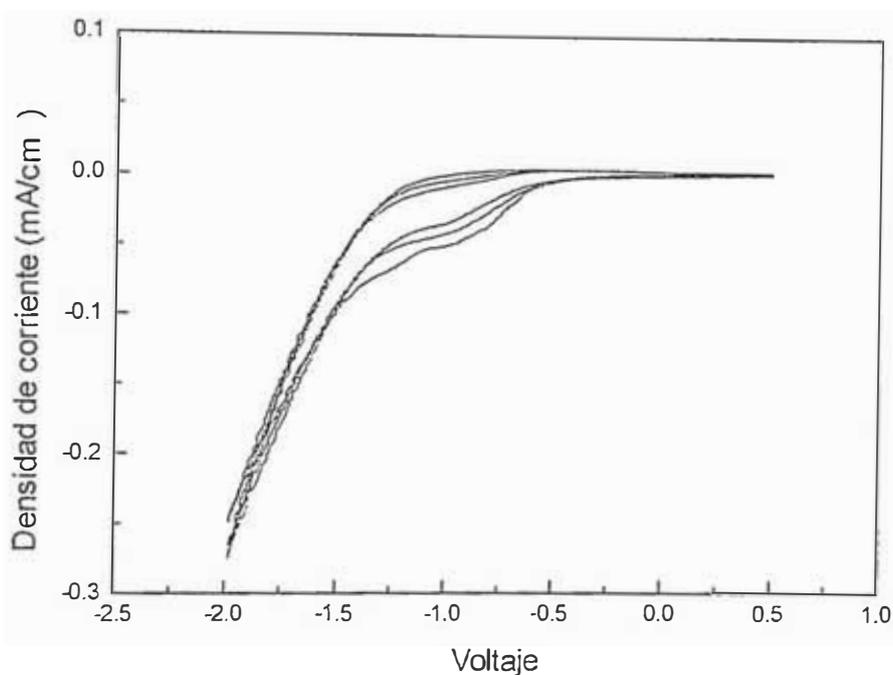


Figura 7.22. Voltametría cíclica para una muestra con 50% moles de Sn con respecto a las moles de W. Esta película fue depositada directamente sobre vidrio. La velocidad de barrido en todos los casos fue de 10 mV/s .

Para este caso, la cantidad de carga insertada fue de 5,33 mC/cm^2 , que es una cantidad relativamente pequeña, pero esto demuestra que la presencia de Sn incrementa la conductividad electrónica del material, al punto de que podría prescindirse de la película conductora de ITO, que normalmente se usa para observar el fenómeno electrocrómico.

8. DISCUSION

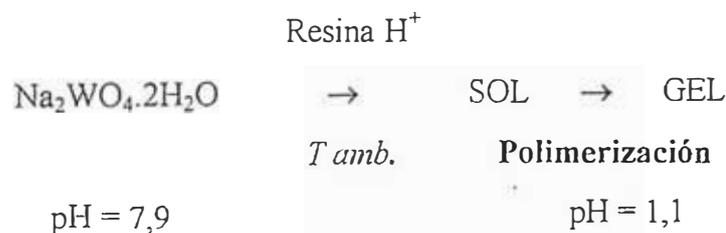
En este capítulo se evalúan y analizan los datos experimentales reportados en el capítulo 7. En la sección 8.1 se tratan los resultados de las películas de óxido de tungsteno y óxido de tungsteno fosforado. En la sección 8.2 se analizan las películas de óxido de tungsteno fosforado con adición de estaño.

8.1 PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TUNGSTENO Y DE OXIDO DE TUNGSTENO FOSFORADO

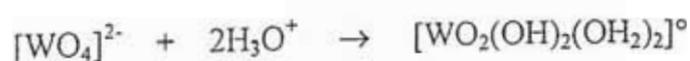
8.1.1. OBTENCIÓN DE LA SOLUCIÓN PARA LA FABRICACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TUNGSTENO

Inicialmente se preparó una solución acuosa de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y se hizo pasar esta solución por una resina de intercambio iónico fuertemente ácida. Aquí empieza el proceso de condensación de cationes dando lugar inicialmente al *sol*, que posteriormente formará el *gel* que será pulverizado.

Las reacciones químicas del proceso pueden plantearse de la siguiente manera:



De acuerdo al diagrama carga-pH (ver Figura 3.1), tenemos que $z=6$ para el caso del WO_4^{2-} , que en medio ácido ($\text{pH}=1,1$) produce una especie del tipo $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-h}]^{(6-h)+}$. Posteriormente en la misma sección se encuentra la siguiente reacción (pág. 11):



La especie obtenida de la reacción anterior coincide con la esperada por el diagrama carga-pH cuando $h=6$. Asumimos entonces que esta ecuación es válida y que el mecanismo de polimerización ocurre de acuerdo al mecanismo 2 planteado en la sección 3.2.2.4 (Fig. 3.9).

Polimerización



Tamb.

La Tabla 8.1 resume las especies formadas durante el proceso de polimerización. En esta Tabla se muestran la carga parcial de los átomos de cada especie, calculadas a partir de las ecuaciones (3.1) - (3.4).

Especie	\bar{X}	$\delta(\text{M})$	$\delta(\text{O})$	$\delta(\text{H})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
H ₂ O	2.49	-	-0.40	+0.2	-	-
[WO ₄] ²⁻	2.07	+0.25	-0.56	-	-	-
[HWO ₄] ⁻¹	2.45	+0.47	-0.41	+0.18	-0.23	-0.05
[H ₂ WO ₄]	2.71	+0.62	-0.31	+0.31	0.00	+0.31
[WO(OH) ₄ (OH ₂)] ^o	2.61	+0.56	-0.35	+0.26	-0.09	+0.17

Tabla 8.1. Especies formadas al inicio de la polimerización del gel de ácido politungsténico. Se indica la electronegatividad promedio \bar{X} y las cargas parciales de las especies intermedias δ .

Durante el proceso de hidrólisis, el anión tungstato al entrar en contacto con el medio ácido, se protona dando lugar a las especies [WO₃(OH)]⁻¹ y [WO₂(OH)₂]^o, en las cuales la carga parcial del átomo de tungsteno se ha incrementado desde +0,25 hasta +0,62 como se indica en la Tabla 8.1. Este incremento favorece la expansión de la capa de coordinación del átomo de tungsteno, y en el medio acuoso, dos moléculas agua ($\delta(\text{O})=-0.4$ y $\delta(\text{H})=+0.2$) ingresan a la esfera de coordinación. Esto produce la especie [WO(OH)₄(OH₂)]^o en la cual como es de esperarse, la carga parcial del átomo de tungsteno ha disminuido.

Durante el proceso de condensación, las especies $[\text{WO}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)]^0$ se unen mediante el mecanismo oxolación [13]. Como la coordinación del átomo de tungsteno está saturada entonces el mecanismo consistirá en la adición nucleofílica de especies W-OH y posterior eliminación β de moléculas de agua, como se describe en la sección 3.2.2.2.2. Esto da lugar a la formación del gel *ácido politungsténico*, constituido por n especies $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

8.1.2. OBTENCIÓN DE LA SOLUCIÓN PARA LA FABRICACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TUNGSTENO FOSFORADO

Al añadir ácido ortofosfórico a la solución de tungstato de sodio que se encuentra a un pH 7.9, se produce la disociación del ácido de acuerdo al siguiente equilibrio:



donde K_2 es la segunda constante de disociación del ácido ortofosfórico [70].

Se encuentran en solución acuosa entonces, aniones WO_4^{2-} y HPO_4^{2-} , los cuales al entrar en contacto con el medio ácido a través de la resina de intercambio catiónico, se protonan hasta llegar a formar $[\text{WO}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)]^0$ y H_3PO_4 respectivamente. Sin embargo, al medir el pH de la solución, luego de pasar por la resina de intercambio, éste resultó ser 1,4 lo cual nos indicaría que probablemente se encontrarían en solución aniones α -metatungstatos $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$. Estos aniones metatungstatos interaccionarían a su vez con las moléculas de ácido ortofosfórico, dando lugar a la formación del heteropolianión fosfotungstato $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. La Tabla 8.2 resume las especies en discusión, señalando las respectivas cargas parciales de los átomos que las componen, calculadas de acuerdo a las ecuaciones (3.1)-(3.4).

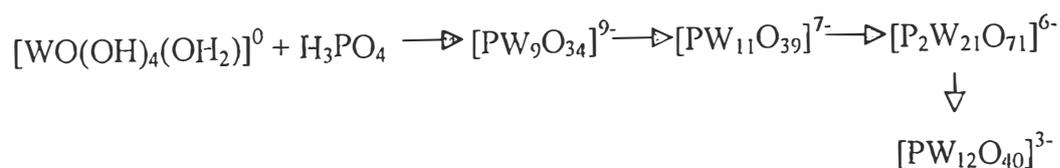
Especie	\bar{X}	$\delta(W)$	$\delta(O)$	$\delta(P)$	$\delta(OH)$
H ₃ PO ₄	2.71	-	-0.31	+0.31	0.00
[H ₂ W ₁₂ O ₄₀] ⁶⁻	2.64	+0.58	-0.34	-	-0.07
[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻	2.78	+0.66	-0.28	+0.35	-

Tabla 8.2. Especies presentes en el proceso de formación del anión fosfotungstato. Se indican la electronegatividad promedio \bar{X} y las cargas parciales de los átomos δ .

La especie de tungsteno condensada podría formar el anión metatungstato [H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻ a pH 1,4. Esta especie presenta una carga parcial para los átomos de oxígeno de -0,34, lo cual es indicativo de un poder bastante nucleofílico. Se produce entonces un ataque nucleofílico de los oxígenos del anión [H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻ hacia los átomos de fósforo del ácido ortofosfórico los cuales presentan una carga parcial de +0,31. Cabe decir que a este valor de pH del medio el ácido ortofosfórico se encuentra muy poco disociado (pK₁= 2,12). A continuación se produce la liberación de grupos OH del ácido ortofosfórico que posteriormente formarán agua en el medio ácido.

Al producirse la reacción entre el fósforo y el metatungstato, este último se reacomoda alrededor del fósforo manteniendo la estructura esquelética α -Keggin inicial.

Tomando en cuenta los equilibrios mostrados en la Figura 3.12 podemos pensar que en el transcurso del mecanismo planteado, ocurren también las siguientes reacciones intermediarias:



El medio ácido favorece la formación del ácido fosfotúngstico hidratado, cuya descripción detallada se muestra en la sección 3.1.5.

8.1.3. MEDIDA DEL PESO MOLECULAR DEL POLIMERO POR DISPERSIÓN DE LUZ

En la Figura 7.4. se muestra que el inicio de la polimerización es retardado por la adición de fósforo en la solución. Esto se puede explicar porque a medida que se incrementa la cantidad de fósforo en el sistema, se van formando nuevas especies heteropolianiónicas de acuerdo a la Tabla 3.9, disminuyendo la cantidad de precursores acuosos de tungsteno disponibles para el inicio de la polimerización.

Por otro lado se observa que las pendientes de la porción lineal de las curvas son semejantes, lo cual indica que la cinética de la reacción presenta un mismo orden para los tres casos.

El inicio de la polimerización para el ácido politungsténico (0%P, 1%P) es de 45 min. Este es el tiempo esperado antes de pulverizar la solución. De esta manera se asegura que la solución pulverizada se encuentra en el inicio de su polimerización en el momento que se dirige al sustrato caliente.

8.1.4. ANALISIS ESTRUCTURAL

Es sabido que si una superficie tiene rugosidades o partículas cuyo tamaño promedio es del orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación incidente, entonces se produce dispersión [81].

La dispersión de la radiación en una superficie trae como consecuencia una disminución de la intensidad de la reflexión (o transmisión), medida por el detector.

Según los resultados obtenidos por microscopia electrónica de barrido y de fuerza atómica (ver Figuras 7.8, 7.9, 7.18 y 7.20), las películas fabricadas en este trabajo muestran una superficie con rugosidades de aproximadamente $10\mu\text{m}$ que es el orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación infrarroja. Por lo tanto las bajas intensidades mostradas en los espectros de reflexión se explican por el efecto de

dispersión.

La Figura 7.5 (a) muestra el espectro de reflectancia infrarroja de una película de óxido de tungsteno. Considerando una simetría O_h para la estructura del WO_3 [82] las vibraciones W-O y W-O-W corresponderían al modo vibracional T_{1u} .

Los picos de reflectancia infrarroja de la Figura 7.5 (b), estarían asociados a modos vibracionales del anión $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$. Este anión según las referencias [16],[39], pertenece a un grupo puntual altamente simétrico $T_d (43m)$. De acuerdo a la teoría de grupos, los orbitales de la capa de valencia del átomo central pertenecen a las siguientes representaciones:

$$s \rightarrow A_1$$
$$p_x, p_y, p_z \rightarrow T_2$$

Con las operaciones del grupo T_d , los orbitales atómicos del ligando se clasifican en los conjuntos siguientes: 4 orbitales $s\sigma$, 4 orbitales $p\sigma$ y ocho orbitales π . Las representaciones para cada uno de estos conjuntos son las siguientes [83]:

$$\Gamma\sigma = A_1 + T_2$$
$$\Gamma\pi = E + T_1 + T_2$$

de los cuales solo participan en el enlace los de simetría A_1 y T_2 . Los modos vibracionales de oscilación A_1 y T_2 son activos al infrarrojo.

Para correlacionar el grupo puntual de simetría del anión fosfotungstato, con el grupo de simetría local [84] del ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 21H_2O$) sólido, me he basado en la referencia [39], que nos indica el grupo espacial de esta molécula como $Pcca D_{2h}^8$, ortorrómbica, con $Z = 4$ (número de moléculas por celda unitaria cristalográfica). Como la celda unitaria pertenece al sistema ortorrómbico simple, entonces el número de moléculas por celda de Bravais resulta ser igual a 4 [84].

Con esta información, primero encontramos los grupos locales de simetría del $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$, estos son [84] $2C_1(4)$; $3C_2(4)$; $C_1(8)$. El número entre paréntesis nos indica el número de moléculas por celda de Bravais. Los subgrupos que solo pueden presentar 4 moléculas por celda de Bravais son el $2C_1$ y el $3C_2$. De acuerdo a la Tabla de correlaciones, solo podemos correlacionar el grupo puntual T_d (molecular) con el subgrupo C_2 , ya que no hay correlación con C_1 (ver apéndice 4).

Entonces los modos vibracionales encontrados para el grupo puntual T_d , que son A_1 y T_2 se correlacionan con los modos vibracionales A y $A+2B$ respectivamente, pertenecientes al subgrupo C_2 en el sólido.

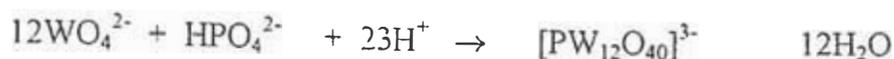
Según las referencias bibliográficas [16], el pico a 1086 cm^{-1} corresponde al modo de oscilación (stretching) T_2 del enlace P-O, en el anión fosfotungstato, lo que correspondería al modo de oscilación $A+2B$ en el ácido fosfotúngstico sólido.

Para el caso de las vibraciones del tipo deformación (bending) W-O-W en la molécula de ácido fosfotúngstico, cada especie WO_6 pertenece al grupo puntual C_s . Dentro de este grupo puntual el modo de vibración A' correspondería a la frecuencia de vibración de 775 cm^{-1} del W-O-W.

El espectro de rayos X muestra la desaparición de algunos picos con el incremento de la temperatura y la aparición de algunos otros. La molécula de ácido fosfotúngstico es un hidrato cristalino sólido, en el cual las moléculas de agua sirven para llenar los intersticios y mantiene unida la estructura, la cual de otra manera sería inestable debido al desproporcionado tamaño entre el anión ($\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$) y el catión (P^{5+}) [85]. El grado de hidratación, disminuye con el incremento de la temperatura, perdiéndose moléculas de agua que están intercaladas en la estructura, y por tanto algunos picos tienden a desaparecer y otros nuevos aparecen.

De los cálculos a partir de la ecuación de Scherer (ecuación 6.4), se obtuvo el tamaño de grano del material depositado, el cual fue de 64 nm, para todas las temperaturas de depósito.

La espectroscopia UV-visible, nos brinda información acerca de las transiciones electrónicas que tienen lugar, en la solución utilizada para la fabricación de las películas de óxido de tungsteno fosforadas. Esta solución preparada de acuerdo a la siguiente reacción,

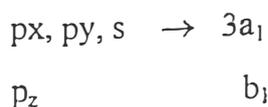


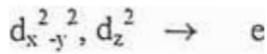
contiene aniones fosfotungstos, los cuales según las referencias bibliográficas [16], son aniones del tipo α -Keggin y presentan una banda de transferencia de carga a 260 nm. Experimentalmente el espectro de la Figura 7.7 muestra dos bandas poco resueltas, una entre 240-370 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 5,5 \times 10^6$) y otra entre 320-400 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 5,5 \times 10^6$).

De estas dos transiciones solo tenemos información bibliográfica de la primera. La transferencia de carga ocurre del metal al ligando, siendo el ligando un grupo de tres moléculas WO_6 , unidas por un átomo de oxígeno el cual se encuentra formando el enlace P-O-W. Esto produce una pérdida de simetría octaédrica (O_h) en los WO_6 , por lo tanto las moléculas del ligando WO_6 pueden representarse como del tipo $[\text{MO}_5\text{X}]$, donde M:W y X:O (del enlace P-O-W). Según las referencias bibliográficas [16], estas moléculas presentan una fuerte deformación tetragonal por lo cual se considera como perteneciente al grupo puntual C_{4v} .

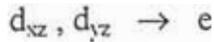
Según la teoría de orbitales moleculares se presenta el diagrama de la Figura 8.1. La banda de transferencia de carga entre 200-360 nm está asociada a una transición oxígeno-metal.

En el WO_6 , el átomo de tungsteno se encuentra como $\text{W}^{6+} d^0$, y los átomos de oxígeno se encuentran coordinados a él mediante 6 enlaces del tipo σ y dos enlaces del tipo π . De acuerdo al diagrama de orbitales moleculares, los orbitales que forman enlaces del tipo sigma, corresponden a las siguientes simetrías:





los orbitales que forman enlaces del tipo π , corresponden a las siguientes simetrías:



el orbital de no enlace, d_{xy} , tiene simetría b_2 .

Los orbitales $3a_1$, b_1 y $e(\sigma)$ se encuentran ocupados por un par de electrones cada uno provenientes de los 6 átomos de oxígeno. La reducción del heteropolianión ocurriría al ingresar un electrón σ_{xy} del oxígeno al orbital molecular b_2 (d_{xy}) que es no enlazante. Posteriormente, según [16] ocurre una transición de b_2 (d_{xy}) \rightarrow $e^*(xz,yz)$ o b_2 (d_{xy}) \rightarrow $b_1^*(x^2-y^2)$ relativamente débil entre 550-700 nm la cual nos permitiría observar un color azul intenso en la solución.

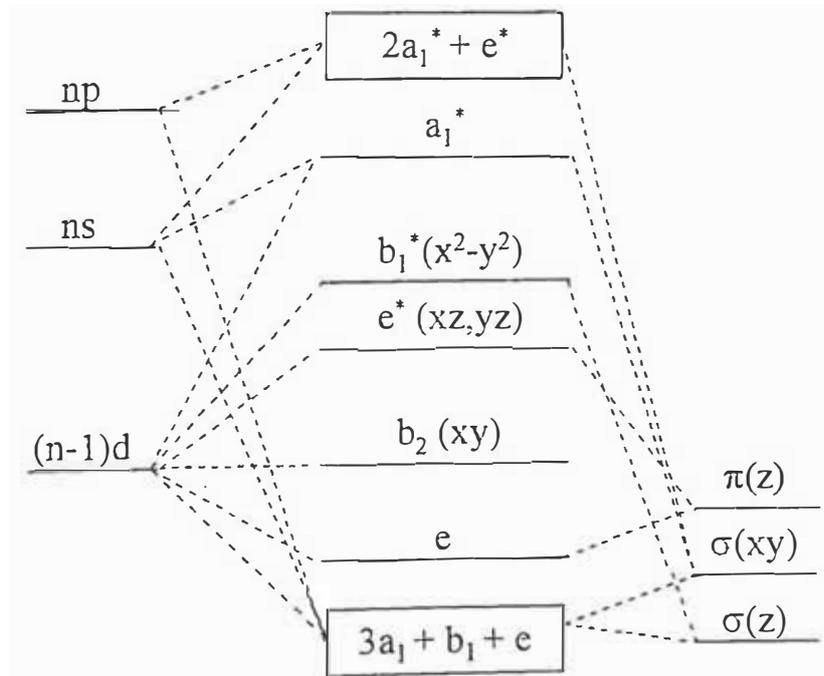


Figura 8.1. Diagrama de orbital molecular de las moléculas WO_6 ligantes del P, en el anión $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$. El grupo puntual a que pertenecen es el C_{4v} [16].

8.1.5. ANÁLISIS MORFOLOGICO

La variación morfológica producida por la adición de fósforo, se desprende claramente por la comparación de las micrografías electrónicas mostradas en las Figuras 7.8 (a) y (b). La formación de los puentes fibrosos en (b) podrían ser consecuencia de una sobrehidratación de los átomos más externos debido a las propiedades higroscópicas del fósforo. La espectroscopia IR, respalda esta interpretación, mostrando mayor definición de la banda de absorción correspondiente al agua para la película de óxido de tungsteno fosforado (ver Figura 7.5).

Las micrografías obtenidas por AFM para una película de óxido de tungsteno (ver Figuras 7.9 (a)-(c)), permiten apreciar claramente el nivel de rugosidad que produce la técnica spray-gel. Bajo las condiciones de pulverización indicadas, la superficie muestra el patrón de anillos distribuidos aleatoriamente.

En la Figuras 7.9 (a) y (c), se observa en detalle la interfase entre partículas. Esta muestra, pulverizada sobre un sustrato a 430°C, no muestra una clara difusión interpartículas (coalescencia). Esto puede deberse a que el tiempo de solidificación de las partículas es muy corto comparado con el tiempo promedio de difusión atómica o a que la energía de activación para la migración atómica es demasiado alta.

8.1.6. ANÁLISIS ELEMENTAL

La composición superficial del compuesto que forma la película de óxido de tungsteno fosforado es de P:W = 1:14, como se deduce de los resultados de XPS (sección 7.3.1.4.1). Esta película fue obtenida a partir de una solución que contenía la proporción W:P = 12:1, que teóricamente sería la estequiometría esperada la cual correspondería al ácido fosfotúngstico. La pequeña variación puede atribuirse a que las capas superficiales que son las que analiza esta técnica, pueden haber perdido átomos de fósforo por hidratación y posterior evaporación. De cualquier modo, la diferencia no es significativa para el análisis hecho en este trabajo.

Sabemos que en la molécula de ácido fosfotúngstico existen dos tipos de oxígeno, uno que está unido a un átomo de tungsteno ($W-O_t$) y un segundo tipo que se encuentra unido a un átomo de tungsteno y a uno de fósforo ($W-O_A-P$) (ver Tablas 3.10-3.13). Como se dijo anteriormente, esta diferencia produce una distorsión tetragonal y una pérdida de simetría. En el espectro XPS, se esperaba encontrar 2 picos con energías de ligaduras cercanas para el O 1s, que corresponderían a estos dos tipos de oxígenos. Sin embargo, observamos solamente un solo pico a una energía de ligadura de 530 eV. Podemos considerar que debido a la baja proporción entre ambos tipos de oxígeno ($O_A/O_t = 1/9$), la sensibilidad del instrumento no fue suficiente para diferenciar ambos tipos de enlace.

8.1.6 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO

Las curvas voltaje-corriente obtenidas por voltametría cíclica (Figura 7.11) muestran que a medida que insertamos fósforo en la película desde 0 a 8.3%, la cantidad de carga insertada se incrementa. Este efecto podría ser tomado como una evidencia cualitativa de que la presencia del fósforo favorece la inserción iónica, aunque no podría hacerse un estudio detallado de la intercalación por que en estos experimentos, la velocidad de barrido fue demasiado alta (10 mV/s), es decir, fuera de las condiciones de equilibrio termodinámico. El incremento del área podría ser atribuido a un incremento de la difusión iónica por la presencia de ácido fosfotúngstico. Según las referencias [47-51], el ácido fosfotúngstico es un buen conductor protónico y se ha reportado su electrocromismo .

Sin embargo, para mayores proporciones de P:W (>8,3%) en solución, el electrocromismo disminuye (ver Figura 7.12), probablemente se propicia la formación de P_2O_5 el cual no es un buen conductor iónico, produciendo una disminución de la capacidad electrocrómica del material.

Los cambios de transmitancia para luz láser de 630 nm de longitud de onda fueron en promedio de 48% para películas con 8,3 % P:W (ver Figura 7.13). Este valor es mayor que el reportado por otros autores [3].

La influencia del agua en el comportamiento electrocrómico del WO_3 es un tema de investigación que aún no está esclarecido. Según referencias bibliográficas [50],[86], la existencia de agua en las películas de óxido de tungsteno, se evidencia por la presencia de grupos W-OH , que favorecerían la respuesta electrocrómica del material, según la reacción por intercambio[86]:



La ecuación anterior es solo una descripción cualitativa que asume un proceso de difusión de protones e iones litio dentro del material.

Si aceptamos con los autores [50],[86], la importancia de la presencia de agua para el electrocromismo, es explicable el mejoramiento notable que se observa en películas fosforadas debido a las conocidas propiedades higroscópicas de ácido fosfotúngstico [16].

A partir de los espectros de impedancia se observa que el óxido de tungsteno y el óxido de tungsteno fosforado (ver Figuras 7.14a - 7.14d), tienen comportamientos electroquímicos similares, por lo tanto el circuito equivalente que reproduce los gráficos de impedancia es el mismo tanto para las películas de óxido de tungsteno como para las de óxido de tungsteno fosforado. En ambos casos puede asociarse un circuito Randles (sección 6.5.2) para altas frecuencias donde la interacción ITO/película es predominante, mientras que a bajas frecuencias el efecto capacitivo de la doble capa es predominante.

Según estas consideraciones proponemos que el circuito equivalente de nuestro sistema puede ser representado por un circuito Randles en serie con un condensador como se muestra en la Figura 8.2.

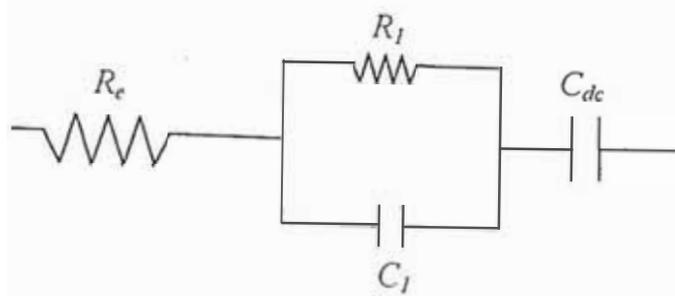


Figura 8.2. Circuito equivalente que representa los gráficos de impedancia para las películas de óxido de tungsteno y óxido de tungsteno fosforado.

El comportamiento general del circuito propuesto se explica de la siguiente manera:

Para altas frecuencias, ambos condensadores están en cortocircuito y la resistencia total del circuito es R_e , la cual incluye la resistencia del electrolito y del conductor ITO. A medida que disminuye la frecuencia (\sim kHz), el efecto de la resistencia R_I y el condensador C_I en paralelo, describe en el diagrama de Nyquist una semicircunferencia (circuito de Randles). Llegando a la zona de bajas frecuencias, se deduce que siendo la impedancia de C_I mayor que la de R_I , el circuito total se comportará como compuesto por la conexión en serie de R_e , R_I y C_{dc} , esperando que la curva de impedancia sea la de un circuito capacitivo. A este rango de frecuencias se describen líneas de pendiente $\sim 55^\circ$ en el diagrama de Nyquist.

Se observa que el valor de la resistencia total para altas frecuencias R_e , disminuye a medida que el potencial aplicado se hace más catódico. Esto se podría explicar por un incremento de la conductividad electrónica de la película después de aplicarle potenciales catódicos tal como la teoría del electrocromismo considera.

R_I y C_I están asociados con la interfase ITO/película. Representan la resistencia el proceso de transferencia de carga electrónica entre el ITO y la película.

A altas frecuencias, el efecto de la interacción ITO/película está más definida en las películas de óxido de tungsteno que en las de óxido de tungsteno fosforado, lo que nos permite calcular, por extrapolación los valores R_I y C_I para el primer tipo de

películas. Para el caso de las películas de óxido de tungsteno fosforado, este semicírculo se hace más pequeño y por lo tanto se hace más difícil medir los valores de R_1 y C_1 .

En las películas de óxido de tungsteno fosforado los valores que toma la capacitancia C_{dc} para diferentes potenciales catódicos pueden ser fácilmente medidos extrapolando la circunferencia hasta cortar el eje real (ver sección 6.5.2). El incremento de la capacitancia C_{dc} con el potencial catódico se puede explicar por el incremento de carga en la interfase debido al potencial aplicado.

En el caso del óxido de tungsteno, las circunferencias en el gráfico de capacitancias (Figura 7.14c), solo son distinguibles a potenciales catódicos cercanos al equilibrio. Se observa que para potenciales menores de 200 mV, la curva de capacitancia no se ajusta al circuito equivalente propuesto a diferencia de lo que ocurre con el óxido de tungsteno fosforado (Figura 7.14d).

Aunque no tenemos una explicación detallada de porque ocurre esta diferencia podemos pensar que el origen se encuentra en la composición y extensión de la doble capa entre ambos materiales, causado probablemente por la presencia de fósforo.

A partir del circuito equivalente propuesto se calcularon los valores de los componentes. Los resultados se muestran en la Tabla 8.3.

Potencial (mV)	Altas frecuencias			Bajas frecuencias	
	Oxido de tungsteno			Oxido de tungsteno fosforado	
	R_l (ohm)	C_l (F)	R_e (ohm)	C_{dc} (F)	R_e (ohm)
Equilibrio	18.0	$2,71 \times 10^{-6}$	215.0	1.5×10^{-3}	152.0
100	17.0	3.70×10^{-6}	213.0	12.3×10^{-3}	149.2
200	15.5	1.02×10^{-5}	213.0	20.5×10^{-3}	144.4
300	8.0	1.53×10^{-5}	211.6	28.0×10^{-3}	143.0
400	6.5	3.01×10^{-5}	211.6	36.0×10^{-3}	141.3

Tabla 8.3. Valores de las resistencias y capacitancias del circuito equivalente.

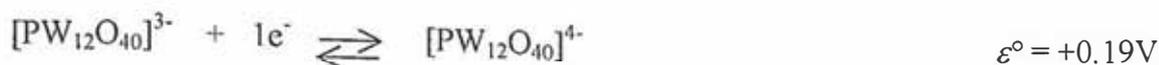
8.2. PELICULAS DE OXIDO DE TUNGSTENO FOSFORADO CON ADICION DE ESTAÑO

8.2.1. OBTENCION DE LA SOLUCION

A la solución que contiene iones fosfotungstatos, se le adicionó determinados porcentajes de iones Sn^{2+} , tal como se describe en la sección 7.2.1.3.

Esta adición produce una variación en el pH del medio ya que el cloruro estano fue disuelto previamente en HCl concentrado, siendo el nuevo valor de pH igual a 0.5. Este valor de pH no afecta el equilibrio de las especies fosfotungstato como podemos observar en la Figura 3.12.

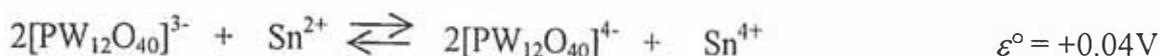
Según la referencia [16] las primeras 2 reducciones del anión $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ son independientes del pH del medio y son de 1 electrón cada una. El primer potencial de reducción de este anión es de -0,05V vs SCE y +0,19 vs SHE (electrodo estándar de Hidrógeno), esto es:



Por otro lado, el potencial de reducción del Sn^{4+} a Sn^{2+} es +0,15 V, es decir:



La reacción redox puede escribirse como:



Teóricamente, a medida que incrementamos la cantidad de estaño en la solución, el potencial de reducción de la semicelda $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-} / [\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, disminuye, según se muestra en la Tabla 8.4 (los cálculos se realizaron de acuerdo a la referencia [80]).

Estos cálculos demuestran la presencia de la especie reducida $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ en la solución, lo que explicaría la coloración celeste observada claramente en las soluciones con 20-100% Sn:W.

%Sn:W	Potencial teórico (V)
1	0.29
5	0.25
10	0.23
20	0.20
50	0.16 (equilibrio)

Tabla 8.4. Potenciales de reducción teóricos de la semicelda $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-} / [\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, a medida que se incrementa el porcentaje Sn:W.

8.2.2. ANALISIS ESTRUCTURAL

Los espectros infrarrojo de las muestras que contienen diferentes proporciones de estaño (Figuras 7.15 y 7.16), muestran en común la absorción correspondiente a moléculas de agua entre $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, y con diferente resolución las bandas de absorción del ácido fosfotúngstico.

Las medidas en el rango infrarrojo se hicieron por transmisión y por reflexión. Para el análisis por transmisión se preparó una pastilla con el material depositado tal como se indicó en la sección 7.3.2.1.1. Para esto las muestras fueron separadas del sustrato mecánicamente (raspado). Como se demostrará más adelante, el estaño tiende a adherirse al sustrato de vidrio de manera que al raspar la película se estuvo extrayendo mayoritariamente el óxido de tungsteno fosforado. Este hecho explica por qué los picos de transmisión infrarroja correspondiente al estaño muestran baja intensidad comparada con el background. Esta interpretación se confirma cuando se realiza la medición infrarroja por reflexión. En este caso la radiación interacciona a lo largo de todo el espesor de la película poniendo en evidencia la presencia de vibraciones correspondientes al dióxido de estaño (ver Figura 7.16). Incluso para películas preparadas con 1% Sn:W se observa la banda entre $480\text{-}560\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al modo de vibración Sn-O-Sn [69]. Esta banda se resuelve mejor a medida que se incrementa la cantidad de estaño en la película.

Se observa también que los picos correspondientes al ácido fosfotúngstico se resuelven mejor que en los espectros por transmitancia infrarroja.

Con la espectroscopia Mössbauer buscamos verificar la presencia de estaño y la fase del óxido que tiene, en la matriz de ácido fosfotúngstico. La modalidad usada en este caso fue la de electrones de conversión, CEMS.

Según la Figura 7.17 y la Tabla 7.7, podemos asegurar la presencia de estaño bajo la forma de SnO_2 .

La similitud entre el parámetro corrimiento isomérico IS de la muestra obtenida y del SnO₂ tabulado, nos indica que la interacción química entre tungsteno-estaño o entre fósforo-estaño es mínima, de tal manera que no se registra un corrimiento medible. Como veremos después, esto podría explicarse porque a estos porcentaje de estaño, según los análisis de microscopía electrónica, las partículas de ácido fosfotúngstico están aisladas y la mayor parte del área expuesta a los fotones γ corresponde a SnO₂.

Esto coincide con las medidas de resistividad de la película, registrándose valores de alrededor de 5-10 k Ω , valores semejantes a los de resistividad del SnO₂ en películas con espesores del orden de nanómetros. Podemos deducir entonces que la película de SnO₂ formada tiene un espesor de ese mismo orden.

8.2.3. ANALISIS MORFOLOGICO

En las Figuras 7.18 (a1) y (a2) que corresponden a películas con 1% y 50% Sn:W respectivamente, se observa un cambio notable en la morfología. Desde una superficie llena de circunferencias superpuestas una sobre otras, hasta una superficie aparentemente más homogénea. Es decir, el número de circunferencias que describen la llegada de las gotas de la solución pulverizada, disminuye a medida que se incrementa la cantidad de Sn en las películas.

En las Figuras 7.18 (b1) - (b4) se observa un incremento en la población de partículas a medida que se incrementa la cantidad de Sn en las películas. Las Figuras 7.18 (c1) y (c2) muestran en detalle la morfología de las partículas formadas y del fondo sobre el cual reposan. De acuerdo a la evidencia experimental que nos proporcionan los espectros infrarrojo y Mössbauer así como las pruebas electroquímicas, este fondo es SnO₂ y las partículas formadas sobre él son ácido fosfotúngstico.

La prueba definitiva de este proceso de separación espacial entre el dióxido de estaño y el ácido fosfotúngstico se obtiene de los resultados del análisis de composición

por mapeo de puntos (sección 7.3.2.3.1). De las Figuras 7.20.1-7.20.6 se deduce que la adición de estaño en la solución pulverizada produce películas donde pequeñas partículas de ácido fosfotúngstico se encuentran distribuidas aleatoriamente sobre la superficie y apoyadas sobre un fondo continuo de dióxido de estaño.

Esta es la mayor evidencia de que se produce una separación de fases, al pulverizar una solución que contiene ambos cationes sobre un sustrato de vidrio, a la temperatura de 430°C.

8.2.4. ANALISIS ELECTROQUIMICO

Se caracterizó por voltametría cíclica las películas con diferentes porcentajes de Sn:W (Figura 7.21). Se deduce que mientras mayor es la cantidad de Sn presente en la película, menor es el área de los voltagramas, que a su vez son proporcionales a la carga insertada.

Basándonos en las micrografías electrónicas y en la espectroscopía Mössbauer podemos afirmar que al pulverizar la solución que contiene la mezcla de tungsteno-fósforo-estaño, este último forma una película delgada de SnO₂ apenas entra en contacto con el sustrato. Cuando el contenido de Sn en la solución es de 50-100%Sn:W las películas pulverizadas presentan resistividades del orden de 5-10 kΩ, lo que produce que el paso de electrones a la película electrocrómica sea dificultoso y ésto, asociado al poco material de óxido de tungsteno fosforado que se observa en la superficie de estas películas produce una película que básicamente contiene dióxido de estaño, el cual no es un material electrocrómico.

Para verificar la teoría acerca de la película delgada resistiva que se forma entre el sustrato y el material electrocrómico (ácido fosfotúngstico), se realizó un ciclado de una muestra con 50% Sn:W depositada sobre un sustrato de vidrio (esto es sin el conductor electrónico ITO), obteniéndose a pesar de todo, un voltagrama que muestra muy poca carga insertada pero que mantiene la forma de los voltagramas de las películas de W:P (12:1) (Figura 7.22), no apreciándose variación en la transmitancia

óptica. Esto se debe a que la conductividad electrónica del Sn formado de esta manera es muy baja ($R \sim 5-10k\Omega$).

9. CONCLUSIONES

- La comprensión teórica de la técnica del Sol-gel mediante la teoría de la carga parcial, según el enfoque moderno propuesto por Livage [13] ha servido para comprender los posibles mecanismos de polimerización en la formación de los ácidos politungsténico y fosfotúngstico, discutidos en la sección 8.1. Considerando el carácter general de esta teoría, es posible aplicarla a otros metales de transición como titanio, fierro, molibdeno, etc. No solamente en medio acuoso sino también orgánico.
- En trabajos previos, las soluciones precursoras para la fabricación de las películas por pulverización, contenían iones cloruros o nitratos, que al evaporarse sobre el sustrato caliente producían vapores de ácidos corrosivos. En este trabajo, los iones extraños contenidos en la solución precursora, son retirados por acción de la resina de intercambio, por lo tanto los vapores de la solución pulverizada no serán corrosivos ni tóxicos. En el mismo sentido, el método presentado en este trabajo, es ventajoso frente aquellos que usan amoniaco como solvente [3].
- Mediante la técnica "Spraygel" desarrollada en este trabajo, se han fabricado recubrimientos cuyas superficies muestran rugosidades esferoidales de aproximadamente $1\mu\text{m}$ de diámetro. Este tipo de superficies no se obtienen siguiendo el método tradicional, en el que se utilizan sales en solución acuosa como soluciones precursoras.
- Los análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), infrarroja (IR) y difracción de rayos X (XRD) utilizados complementariamente nos permiten afirmar que la película depositada es ácido fosfotúngstico cuando se parte de una solución con proporción molar $W:P = 12:1$.

- Las películas de ácido fosfotúngstico presentan buen electrocromismo y en algunos casos superior a las fabricadas por métodos semejantes [3].
- El efecto del agua en el electrocromismo es aún tema de controversia. Según algunos autores [86], la presencia del agua en la red cristalina favorece la respuesta electrocromática del material. Sin embargo, creemos que la acción higroscópica del ácido fosfotúngstico, hace que disminuya la estabilidad de las películas cuando son expuestas al aire por tiempo prolongado.

Se introdujo en la solución que contiene iones fosfotungstato, cantidades variables de cloruro estano, observándose que a medida que se incrementa la proporción Sn:W, se produce una drástica separación de fases. Una de las fases la forman partículas de ácido fosfotúngstico y la otra una película de SnO₂ que se adhiere al sustrato. Aunque no se notó un incremento en electrocromismo por la adición de estaño, es posible que esta separación de fases pueda tener aplicaciones prácticas en procesos de separación de minerales.

REFERENCIAS

- [1] Gutarra A. *Obtención de películas delgadas de dióxido de estaño y su caracterización óptica, eléctrica y estructural*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú, Agosto 1990.
- [2] Montoya E. *Estudio de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del SnO₂:F obtenido de soluciones pirolíticas con alto contenido de flúor*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú, Marzo 1996.
- [3] Reyes R. *Oxido de Tungsteno pirolítico, caracterización electroquímica y estructural*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, Noviembre 1993.
- [4] Cañote P. *Caracterización estructural y electrocrómica del V₂O₅ obtenida por rociado pirolítico*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima Perú. 1995.
- [5] Paraguay F. *Fabricación de películas Delgadas de ZnO y ZnO:In. Caracterización estructural y eléctrica*. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú, Julio 1997.
- [6] Gómez M. *Estudio Electrocrómico, estructural y morfológico de las películas delgadas de óxido de níquel preparadas por la técnica de spray pyrolysis*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú, Noviembre 1995.
- [7] Eklund R. Structural, optical and electrical characterization of tin-oxide-based coatings obtained by spray pyrolysis using an alcoholic solution with low and high content of ammonium fluoride. Proc. of the Fifth Latin American Conference on Applications of Mossbauer Effect (LACAME'96). Cuzco, Perú. 9-14 September 1996.
- [8] H. Alarcón, Y. Zenitagoya, A. Medina and W. Estrada. Electrochromic films of tungsten oxide and iron oxide obtained by sol-gel, IV International Conference on Advanced Materials. Poster. Cancún, México, August 27th - September 1st 1995.
- [9] Alarcón H., Y. Zenitagoya, A. Medina y W. Estrada. Películas Electrocrómicas de óxido de tungsteno y óxido de hierro obtenidas por el proceso Sol-gel. CIT. Información Tecnológica. 8, N°3, 1997.

- [10] J. Arakaki, R. Reyes, M. Horn and W. Estrada. Electrochromism in NiO_x and WO_x obtained by spray pyrolysis, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1206, 1995.
- [11] Gutarra A., D. Rodriguez, P. Cañote and W. Estrada. Electrochromism pyrolytic CoO_x and VO_x coatings, XVIII Simposio Latinoamericano de Física en el estado sólido. Pichidangui, Chile. 22-28 Noviembre 1992.
- [12] Zelayarán G. *Obtención de películas delgadas de óxido de titanio por Sol-gel*. Proyecto de tesis II. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Diciembre 1995.
- [13] Livage J., M. Henry and C. Sanchez. Sol-gel. Chemistry of Transition Metal Oxides, in *Prog. Solid St. Pergamon Press. Chem. Great Britain*, 18, 1988.
- [14] Hench L., Ulrich D. *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and composites*. John Wiley and Sons, USA, 1984.
- [15] Solis J. *Physical Characterization and Gas-Response studies of Stannous Tungstate*. PhD. Thesis. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima. Perú. Setiembre 1997.
- [16] Pope M.T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg. 1983.
- [17] Bjerrum N., *Z. Phys. Chem.* 59, 336, 1907.
- [18] Werner A., *Ver.*, 40, 272, 1907.
- [19] Pfeiffer P., *Ver.*, 40, 272, 1907.
- [20] Sillen L.G., *Quart. Rev.*, 13, 146, 1959.
- [21] Klopman G., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1463, 1964.
- [22] Livage J. and M. Henry in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich, Eds. Wiley, New York, 1988.
- [23] Sanderson R. T., *Science*, 114, 670, 1951.
- [24] Brinker J. C., Scherer G.W. *Sol-gel Science*, Academic Press, 1990.
- [25] Rollinson C.L., *The chemistry of the coordination compounds*, J. C. Bailar Ed., Reinhold, New York, 1956.
- [26] Baran V., *Coordin. Chem. Rev.*, 6, 65, 1971.
- [27] Freedman M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2072, 1958.
- [28] Kepert D. L., *Prog. Inorg. Chem.*, 4, 199, 1962.
- [29] Baker L., L. Lebioda, J. Grochowski H. Mukherjee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 3274.

- [30] Björnberg A., Ph. D. Thesis, Umeå University, 1980.
- [31] Kepert D. L. *The Early Transition Metals*. Academic Press inc. New York. 1972.
- [32] Kepert D. L. And J. M. Kyle, J. Chem. Soc. Dalton trans. II, 133 (1978).
- [33] Chemseddine A., M. Henry and J. Livage, *Reveu Chimie Minérale*, 21, 487, 1984.
- [34] Chemseddine, F. Babonneau and J. Livage, *J. Non Cryst. Solids*, 91, 271, 1987.
- [35] Brown, G. M., M. R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, and H. A. Levy, *Acta Cryst.*, B33, 1038, 1977.
- [36] Evans, H. T. Jr., *Perspec. Struc. Chem.*, 4, 1, 1971.
- [37] Noe-Spirlet M. R., G. M. Brown, W. R. Busing and H. A. Levy, *Acta Cryst.*, S80, A31, 1975.
- [38] Wu H., *J. Biol. Chem.*, 43, 189, 1920.
- [39] Spirlet M. R. and W. R. Busing, *Acta Cryst.*, B34, 907, 1978.
- [40] Keggin J. F., *Nature*, 131, 908, 1933.
- [41] Evans H. T. Jr., *Inorg. Chem.*, 5, 967, 1966.
- [42] Glemser O., W. Hoeltje, *Z. Naturforsch*, 20b, 492, 1965.
- [43] Dermer, B. G., *J. Ultrastructure Res.*, 45, 183, 1973.
- [44] Courtine, P., *J. Chem. Res.*, 96, 954, 1980.
- [45] Marisic M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2312, 1940.
- [46] McKinley, J. B., *Catalysis*, Reinhold, New York, 5, (Emmet P.H. ed.)1957.
- [47] Tell, B., S. Wagner, *Appl. Phys. Lett*, 33, 837, 1978.
- [48] Wudl F., *J. App. Phys.*, 50, 5944, 1979.
- [49] Ogino I. And Y. Miyake, *Chem. Lett.*, 17, 1977.
- [50] Granqvist C. G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [51] Lavrenčič Š., B. Orel and M. G. Hutchins, *Electrochromism of phosphotungstic acid incorporated in titanium alkoxide xerogel films*. SPIE. Vol. 2255, 261, Oxford, U. K.
- [52] Estrada W. *Electrochromic dc-sputtered nickel-oxide-based films: optical, structural and electrochemical characterization*. Ph. D. Tesis. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingenieria. Lima, Perú. 1990.
- [53] Gérard P., A. Deneuve, G. Hollinger and T. Minh Duc. *J. Appl. Phys.* 48, 4252-4255, 1977.
- [54] Cheetham A. K. And P. Day. *Solid State Chemistry Compounds*, Clarendon Press. Oxford, 1992.

- [55] Gutarra A. *Electrochromism in titanium dioxide and titanium oxyfluoride*. Ph. D. Thesis. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú (será publicado).
- [56] Stanley Whittingham M. *The Formation of Tungsten Bronzes and their electrochromic properties*, Binghamton, USA, 1985.
- [57] Zenitagoya Y. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú (será publicado).
- [58] Karlsson J. *Static light scattering for molecular weight estimates in Sol-gel solution*. MSc. Thesis. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Peru, 1997.
- [59] Castellan G. W. *Fisicoquímica*, Addison-Wesley, Delaware, USA, 1987.
- [60] Sherwood P. M. *Vibrational Spectroscopy of solids*. Cambridge University Press, 1972.
- [61] Cohen R. L., *Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Addison Wesley, 1980.
- [62] Silverstein R. M., G. C. Bassler y T. C. Morrill, *Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos*. Edit. Diana, México, 1967.
- [63] Atkins P.W., *Molecular Quantum Mechanics*. 2nd. Ed., Oxford University Press, Great Britain, 1983.
- [64] West A., *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley & sons, 1991.
- [65] Furnemont J. ESCA and molecular charge distribution. Education in chemistry.
- [66] Goldstein J. I., Newbury D. E., Echlin P., Joy D. C., Roming A. D. Jr, Lyman Ch. E., Fiori Ch., Lifshin E. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Edit. Plenum Press. USA. 1992.
- [67] Alcides L. *Principios y Aplicaciones del Microscopio Electrónico de Transmisión*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima. Perú. 1995.
- [68] Quate C., Surface Science, 299/300, 1994.
- [69] Bustamante C. and D. Keller, Physics Today, December 1995.
- [70] Rusling J. F. and S.L. Suib. Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry. 6. No. 12, 992, 1994.
- [71] Strømme M. *Cation Intercalation and Surface Fractality in Metal Oxide Based Films*. PhD. Thesis. Uppsala University, 1997.
- [72] Jonscher A. K. *Dielectric relaxation in solids*. Chelsea Dielectrics Press. London 1983.

- [73] Ramirez E. Caracterización de materiales mediante técnicas electroquímicas. Ciclo Internacional de cursos Interdisciplinarios de Postgrado. Pontificia Universidad Católica del Perú. 7-16 Noviembre, 1996.
- [74] Hladky K., L.M. Callow and J. L. Dawson, Corrosion rates from Impedance Measurements: an introduction. Corrosion and Protection Centre, UMIST, Manchester M60 1QD, 1980. (Br. Corros. J., 1980, Vol. 15, No.1).
- [75] Todd A. and H. Patterson. Spectroscopic Properties of WO_3 Thin Films: Polarized FT-IR/ATR, X-ray Diffraction, and Electronic Absorption, 48, No. 6, 1994.
- [76] Burdis M.S., Siddle J.R. and Taylor S. An FTIR study of tungsten oxide thin films and their colouration by lithium. SPIE. 2255/371.
- [77] Maheswari S. P. And M. A. Habib. Electrochromic aspects of phosphotungstic acid. S. Energy Mater., 18, 1988.
- [78] Orel B., Š. Lavrenčič, U. Opara, M. Gaberscek and K. Kalcher, Preparation and characterization of Mo and Sb:Mo-doped SnO_2 Sol-gel derived Films for Counter-electrode Applications in Electrochromic Devices. J. Mater. Chem. Vol. 5. 1995.
- [79] Stjerna B., C.G. Granqvist, A. Seidel and L. Haggstrom, J. Appl. Phys., 68 (12) 6241 , 1990.
- [80] Ayres H. G. *Química analítica cuantitativa*, Edit. Harla, 3era. ed. México, 1970.
- [81] Wotten F. *Optical Properties of Solids*. Academic Press, New York, 1972.
- [82] Chermette H., G. Hollinger and P. Pertosa, SCF MS $X\alpha$ study of the Electronic structure of A_xWO_3 Bronzes. Chemical Physics letters. 86. No. 2. 1982.
- [83] Cotton A. F. *La teoría de grupos aplicada a la química*. Edit. Limusa. México. 1977.
- [84] Bristoti A. y J. H. Nicola. *Aplicações da teoria de grupos na espectroscopia de raman e do infravermelho*. Secretaria-Geral da Organização dos Estados Americanos. Washington, D. C. 1980.
- [85] Cotton F. A. y G. Wilkinson. *Química Inorgánica Avanzada*. Limusa Noriega editores. México, 1993.
- [86] O. Bohnke and Cl. Bohnke. *Comparative study of the electrochromic properties of WO_3 thin films*. DISPLAYS, October 1988.
- [87] Catálogo MERCK. Intercambiadores de iones y resinas adsorbentes. 1985.