

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE $(\text{WO}_3)_n$ VÍA SOL-GEL MEDIANTE TÉCNICA DE RECUBRIMIENTO POR INMERSIÓN

Juan C. Morales Gomero<sup>a</sup>, Alberto Corzo Lucioni<sup>b</sup>, Hugo Alarcón Cavero<sup>c</sup>,  
Darío Lazo Hoyos

### RESUMEN

En la presente investigación se sintetizaron películas de  $(\text{WO}_3)_n$  mediante la metodología Sol-Gel por técnicas de recubrimiento por inmersión (“dip coating”) utilizando  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  como sal precursora para formar el ácido politúngstico  $((\text{WO}_3)_n \cdot n\text{H}_2\text{O})$ , el cual por deshidratación formó el óxido  $((\text{WO}_3)_n)$  que se depositó en dos sustratos diferentes: acero inoxidable 316L y vidrio conductor FTO (Fluorine doped Tin Oxide), los cuales fueron depositados bajo las mismas condiciones experimentales y posteriormente sometidos a sinterización a 400 °C por lapso de 30 minutos para ambos casos.

Se observó que la película de  $(\text{WO}_3)_n$  depositada sobre acero presentó mayor fotocorriente generada de 133  $\mu\text{Acm}^{-2}$ , frente a 29  $\mu\text{Acm}^{-2}$  para la película de  $(\text{WO}_3)_n$  medida por voltametría cíclica en un potenciostato (AUTOLAB PGSTAT302N) frente a la película soportada en FTO. Las películas fueron caracterizadas mediante técnicas de Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), utilizando el espectrofotómetro FTIR SHIMADZU IR PRESTIGE 21 para reconocer los enlaces W-O-W (826  $\text{cm}^{-1}$ ), existentes sobre la superficie del FTO y enlaces W-O-W (652  $\text{cm}^{-1}$ ), W=O (953  $\text{cm}^{-1}$ ), W-O (1414  $\text{cm}^{-1}$ ) y la vibración O-H (2338  $\text{cm}^{-1}$ ) existentes sobre la superficie del acero; Espectroscopía Raman a 532 nm para confirmar estiramientos simétricos de los enlaces W-O que no pudieron ser identificados claramente por FTIR; Difracción de Rayos X (DRX) para confirmar la estructura cristalina de las películas, encontrando una estructura predominantemente monoclinica cuya estructura base corresponde a  $\text{WO}_3$ , y un estimado aproximado de tamaño de cristalito de 27,4 nm determinado mediante la ecuación de Debye Scherrer y Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) para el análisis elemental, arrojando una composición centesimal de 77,7 % en masa de W correspondiente a la fórmula empírica de  $\text{WO}_3$  y finalmente un análisis morfológico por Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) que mostró la formación de capas (películas) con nanoestructuras cuyo tamaño de partícula no uniforme oscilan entre 50 y 100 nm las mismas que quedaron fuertemente adheridas a la superficie del sustrato.

**Palabras clave:** Ácido politúngstico,  $(\text{WO}_3)_n$ , FTO, sol – gel, voltametría cíclica.

---

<sup>a,b,c</sup> Laboratorio de Docimasia, Universidad de Lima, Av. Javier Prado Este, cuadra 46 s/n, Santiago de Surco, Lima 33. Correspondencia a: albertocorzolucioni@hotmail.com

## **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $(\text{WO}_3)_n$ VIA SOL-GEL FILMS USING DIP COATING TECHNIQUE**

### **ABSTRACT**

In the present investigation  $(\text{WO}_3)_n$  films were synthesized by Sol-Gel methodology by dip coating techniques using  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  as precursor salt to form polytungstic acid ( $(\text{WO}_3)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), which by dehydration formed the oxide  $(\text{WO}_3)_n$  that was deposited in two different substrates: 316L stainless steel and FTO (Fluorine doped Tin Oxide), which were deposited under the same experimental conditions and subsequently sintered at 400 ° C for a lapse of 30 minutes in both cases.

It was observed that the film of  $(\text{WO}_3)_n$  deposited on steel presented a greater photocurrent generated of 133  $\mu\text{Acm}^{-2}$ , compared to 29  $\mu\text{Acm}^{-2}$  for  $(\text{WO}_3)_n$  film measured by cyclic voltammetry in a potentiostat (AUTOLAB PGSTAT302N) against the FTO-supported film. The films were characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) techniques, using the SHIMADZU IR PRESTIGE 21 FTIR spectrophotometer to recognize W-O-W ( $826\text{ cm}^{-1}$ ) links on the surface of the FTO and W-O-W links ( $652\text{ cm}^{-1}$ ), W=O ( $953\text{ cm}^{-1}$ ), W-O ( $1414\text{ cm}^{-1}$ ) and O-H vibration ( $2338\text{ cm}^{-1}$ ) on the steel surface; Raman spectroscopy at 532 nm to confirm symmetric stretches of W-O bonds that could not be clearly identified by FTIR; X-ray diffraction (XRD) to confirm the crystalline structure of the films, finding a predominantly monoclinic structure whose base structure corresponds to  $\text{WO}_3$ , and an approximate estimate of crystallite size of 27,4 nm determined by the equation of Debye Scherrer and X-ray Dispersive Energy (EDX) for elemental analysis, yielding a centesimal composition of 77,7 % by mass of W corresponding to the empirical formula of  $\text{WO}_3$ , and finally a morphological analysis by Scanning Electron Microscopy (SEM) that showed which showed the formation of layers (films) with nanostructures with non-uniform particle size ranging between 50 and 100 nm

**Key words:** Politungstic acid,  $(\text{WO}_3)_n$ , FTO, sol - gel, cyclic voltammetry.

### **INTRODUCCIÓN**

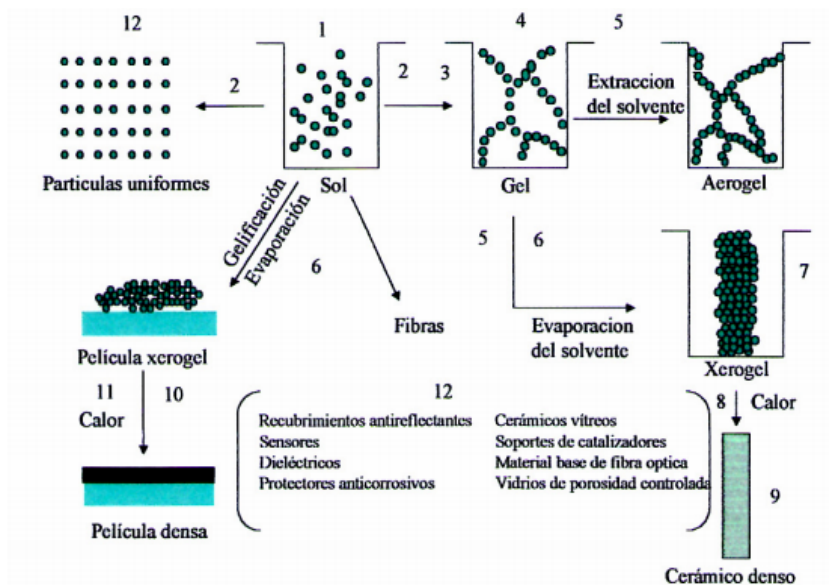
La síntesis de películas delgadas viene desarrollándose hace algunos años con múltiples aplicaciones en fotocátalisis, fotoelectrocátalisis, productos y dispositivos que se utilizan en la industria óptica y electrónica. Este avance ha sido posible gracias a las técnicas de deposición, (como dip coating) de películas en distintos sustratos; técnicas que permiten la obtención de láminas de elevada calidad y excelentes características<sup>1</sup>.

El objetivo primordial de las capas delgadas es la modificación de las propiedades de la superficie de un material, con la finalidad de obtener una mejora en las propiedades del conjunto capa – sustrato, o para que cumpla alguna función específica como recubrimientos funcionales<sup>2</sup>. Este proceso también está siendo ampliamente utilizado para la preparación

de cerámicos y vidrios. En este caso, se parte de un precursor molecular que es obtenido vía reacción de polimerización inorgánica. El proceso sol-gel tiene ventajas respecto a otras técnicas de preparación de los óxidos, como por ejemplo buena homogeneidad de los materiales obtenidos, baja temperatura de preparación, obtención de nuevas fases cristalinas de sólidos cristalinos, fabricación de productos de vidrio con propiedades especiales, estructuras especiales como películas delgadas y desventajas como control de la contracción del material durante el proceso, control de los poros finos residuales, control de los residuos de hidroxilo, riesgo de contaminación de componentes orgánicos, tiempo largo de proceso<sup>3</sup>.

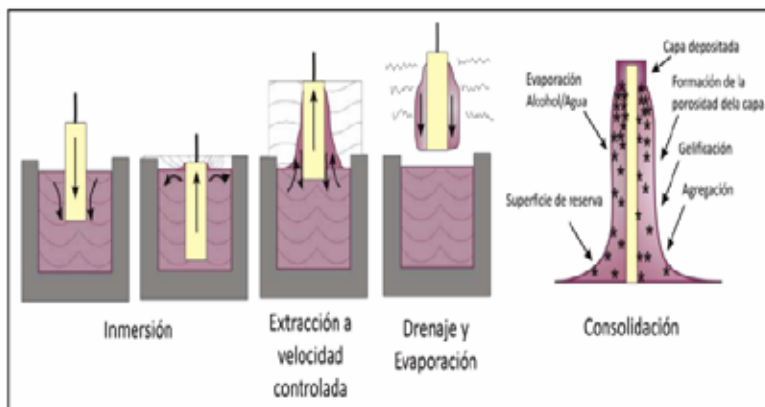
Dentro de los tipos de sistemas coloidales destacan los soles, formados por una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, donde el término partícula describe aquellos soles formados en medio acuoso. En soluciones no acuosas se define al término de sol como aquellos sistemas donde la fase sólida no contiene partículas mayores a 1 nm; y los geles, que se definen como un sistema conformado por dos fases que contiene un sólido continuo y una fase líquida. Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas de modo que se extiende a través de la solución, la sustancia se denomina gel<sup>4</sup>. El proceso sol-gel reemplaza las técnicas clásicas de fabricación de materiales a altas temperaturas por un proceso que se realiza a temperaturas menores y en el cual es posible formar redes mediante polimerización de monómeros a temperatura ambiente. La química del proceso sol-gel se basa en la hidrólisis y condensación de precursores moleculares<sup>5</sup>. En la figura 1 se presenta el esquema de las rutas de fabricación que se podrían seguir en el proceso sol-gel<sup>3,7</sup>.

En los recubrimientos producidos por sol-gel, las técnicas de deposición más utilizadas son el centrifugado, la pulverización, la deposición electroforética y la inmersión (dip coating), siendo esta última la más estudiada. Comparadas con otros métodos de deposición convencionales como deposición química en fase vapor (CVD), pulverización asistida por plasma, evaporación/condensación, etc., las técnicas de deposición de soles se caracterizan por ser procesos esencialmente mecánicos que no necesitan un gran equipamiento, que se pueden aplicar a sustratos con formas complejas y de gran tamaño, y sobre sustratos que no admiten tratamientos a alta temperatura, como es el caso de la mayoría de los metales o polímeros<sup>6</sup>.



**Figura 1.** Esquema de las etapas del proceso Sol-Gel. 1. Hidrólisis del precursor inorgánico; 2. Proceso de condensación, formación y estabilización del sol; 3. Crecimiento del cluster que al unirse a otros forman el Gel; 4. Reacciones químicas que endurecen y contraen la estructura polimérica; 5-6. Secado y Evaporación del gel, evaporación del líquido en el interior del gel y difusión del vapor hacia el exterior; 7. Obtención de geles secos llamados xerogeles o xerogeles; 8. Sinterizado viscoso; 9. Formación de un material cerámico; 10. Formación de una película densa; 11. Obtención de diversos materiales mediante el control en su composición y estructura<sup>7</sup>.

El proceso de dip coating es el más utilizado para la producción de recubrimientos sol-gel y transcurre en cuatro etapas<sup>6</sup>: (1) inmersión del sustrato, (2) extracción a velocidad constante y controlada, (3) drenaje con evaporación de disolventes y (4) consolidación de la capa. El sustrato a recubrir se introduce en la solución hasta que esta lo recubre perfectamente y se extrae a velocidad constante estableciéndose un régimen estacionario donde intervienen el sol, el sustrato y la atmósfera. De esta forma, una parte de la solución queda adherida al sustrato en forma de película y otra pasa de nuevo a la solución. Una vez obtenido el recubrimiento se procede a su secado y posterior tratamiento térmico<sup>8,9</sup>. En la figura 2 se muestra un esquema de las etapas del proceso de inmersión antes de la etapa de consolidación térmica.



**Figura 2.** Etapas del proceso de inmersión-extracción: Las condiciones principales del sol para preparar recubrimientos por inmersión son principalmente baja concentración y baja viscosidad. Esto permite usar velocidades de extracción altas al reducirse los efectos de borde o imperfecciones superficiales. La etapa de extracción es la más importante y sus fundamentos teóricos han sido ampliamente estudiados<sup>6,8,9</sup>.

## PARTE EXPERIMENTAL

En la presente investigación se aplicó la metodología sol-gel para la síntesis de películas de  $(\text{WO}_3)_n$  soportadas en dos tipos de sustratos: acero y vidrio conductor FTO, a partir de la obtención de soles de  $\text{H}_2\text{WO}_4$  por medio de reacciones de hidrólisis (usando  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como sal precursora) con una resina de intercambio iónico fuertemente ácida (Resina Dowex 50W-X8 y tamaño de partícula 0,09-0,25mm) y posterior tratamiento térmico para la deshidratación del gel de ácido politungstico  $((\text{WO}_3)_n \cdot n\text{H}_2\text{O})$  en  $(\text{WO}_3)_n$  adherida a la superficie de los sustratos.

### 1.- Limpieza de los sustratos de soporte

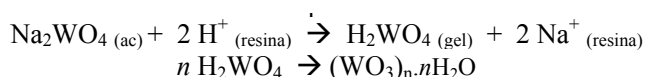
Los sustratos de FTO y acero inoxidable 316L fueron limpiados previamente antes de ser utilizados. El sustrato de FTO fue limpiado con una solución de  $\text{HNO}_3$  al 5 % y  $\text{NaClO}$  al 5 % en partes iguales, frotando la superficie conductora hasta obtener una superficie limpia y brillante. Los sustratos de acero fueron sometidos primeramente a un pulido mecánico usando una lija de grano N° 200 frotándolo unidireccionalmente hasta conseguir una superficie uniforme y brillante, posteriormente se sometió a una limpieza profunda por medio de pulido electroquímico introduciendo un ánodo del sustrato de acero en una mezcla homogénea de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 50 % cada uno y aplicando una diferencia de potencial constante a 15 V y una densidad de corriente de 0,5 A/cm<sup>2</sup> por un lapso de 2 minutos manteniendo una temperatura constante de 40 °C, finalmente ambos sustratos (acero y FTO) fueron colocados en una tina ultrasónica con metanol, propanona y agua ultrapura durante 10 minutos para luego terminar siendo secados con nitrógeno comprimido.

## 2.- Formación de los soles de $(\text{WO}_3)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Se preparó una solución 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  que fue la sal precursora y se hizo pasar 10 alícuotas de 10 mL cada una a través de una columna de intercambio iónico que contenía la resina fuertemente ácida (Dowex) (la cual fue previamente sumergida en solución de HCl 2N) con la finalidad de intercambiar el catión  $\text{Na}^+$  por el  $\text{H}^+$  y además retener los iones  $\text{Na}^+$  en el interior de la resina evitando futuras interferencias posibles.

La recolección del ácido polítungstico se realizó cuando las pociones eluidas a través de la columna presentaban un pH aproximado de 2; en estas condiciones la dispersión coloidal recolectada adquirió un color amarillo claro. Finalmente se adicionó una alícuota de solución acuosa de propanona (10 % en volumen) para mantener estable la dispersión coloidal por mayor tiempo y así poder formar apropiadamente las películas. Transcurridos 40 minutos de iniciada la elución, se observó que esta dispersión recolectada se enturbió y empezó a coagularse, debido a la aglomeración de los soles que terminaron formando el xerogel, por lo que el tiempo óptimo escogido para formar las películas fue de 20 minutos después de iniciada la elución. Finalmente, para la limpieza de la resina en el interior de la columna de intercambio iónico y evitar la acumulación de gel de ácido polítungstico se hizo pasar una solución de NaOH 2N que remueve trazas de sal precursora y residuos gelosos de  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , acto seguido se neutralizó una solución de HCl 2N hasta que el pH de la solución eluida de la columna intercambiadora sea neutro. Inmediatamente después se hizo pasar agua ultrapura para eliminar iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  que pudieran quedar retenidos superficialmente en la resina y que pudieran codepositarse en las posteriores películas de  $(\text{WO}_3)_n$  a formarse.

Este control se hizo mediante medidas de conductividad eléctrica. Las reacciones químicas demuestran lo mencionado en el párrafo anterior:



**Figura 3.** Formación de soles de ácido polítungstico  $(\text{WO}_3)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  usando una columna intercambiadora iónica que contiene una resina fuertemente ácida.

### 3.- Formación de las películas delgadas de $(\text{WO}_3)_n$ <sup>3</sup>

Transcurridos los primeros de 20 minutos desde que comenzó a eluir la fase móvil de la columna intercambiadora (que contiene los soles de  $(\text{WO}_3)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) se procedió a realizar el recubrimiento sobre los sustratos de acero y FTO por medio de la técnica dip coating. Los sustratos fueron precalentados hasta una temperatura aproximada de 50 °C por medio de una pistola que expulsa aire caliente. Luego se introdujeron en la dispersión coloidal recolectada que contiene los soles de  $(\text{WO}_3)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  a una velocidad controlada de 2,5 cm/s y se los dejó sumergidos por 30 segundos. Transcurrido este lapso los sustratos fueron retirados de la dispersión coloidal controlando estrictamente la velocidad de expulsión por medio del controlador electrónico programable Arduino (Fig. 4). Durante el ascenso de los sustratos se realizó la etapa de drenaje mediante evaporación del solvente (agua), para lo cual se utilizó nuevamente la pistola de aire caliente para calentar los sustratos a 50 °C durante 15 segundos, con lo cual se logró, a simple vista, una adherencia uniforme de las películas sobre cada sustrato de color ligeramente amarillo, correspondientes al gel de ácido politúngstico  $(\text{WO}_3)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ello constituye la última etapa denominada "consolidación de la capa"). Finalmente, los sustratos con las películas depositadas y uniformemente adheridas se dejaron enfriar a temperatura ambiente por un lapso de 15 segundos. Todo este procedimiento se repitió 20 veces. Por último, los sustratos con las películas depositadas fueron secados con N2 comprimido para luego ser sinterizados en una mufla a 450 °C durante 30 minutos.

La ecuación química que representa lo indicado es:



**Figura 4.** Inmersión y expulsión de sustratos en la dispersión coloidal y posterior secado de las primeras películas hidratadas de  $(\text{WO}_3)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  usando una pistola que expulsa aire caliente a 50 °C

## **4. Caracterizaciones de las películas delgadas formadas**

### **4.1 Espectroscopía FTIR**

La caracterización del tipo de enlace formado en la superficie, tanto como para la película de (WO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> depositado sobre FTO y en acero fueron realizados por el equipo SHIMADZU IR PRESTIGE 21 (FTIR), realizando un barrido desde 400 cm<sup>-1</sup> hasta 4000 cm<sup>-1</sup>.

### **4.2 Espectroscopía RAMAN**

La caracterización del tipo de enlace en las películas de (WO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> presente sobre las superficie de FTO y acero fue llevada a cabo en el equipo XPLORA ONE RAMAN MICROSCOPE, utilizando el laser verde cuya longitud de onda es 532 nm, realizando un barrido de 500 cm<sup>-1</sup> hasta 1200 cm<sup>-1</sup>

### **4.3 Difracción de Rayos X**

Para determinar la estructura cristalográfica de la superficie de la película de (WO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> depositada en la superficie de FTO se realizó con el Difractómetro BRUKER D8 ADVANCE utilizándose radiación CuK $\alpha$  a una longitud de onda de 1,54178 Å operando a 25 °C, realizando un barrido de 2 $\theta$ ° hasta 55°, y utilizando como sustancia pura patrón cristal de calcita. Además se pudo obtener por cálculo en base a la ecuación de Debye Scherrer un estimado del tamaño de cristalito promedio en las películas depositadas sobre los sustratos.

### **4.4 Energía Dispersiva de Rayos X**

Para una caracterización elemental de las películas de (WO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> soportada sobre el sustrato de acero y FTO se utilizó el equipo Oxford Instruments X-Max EDS, obteniendo distintos porcentajes de los elementos propios de los sustratos y las películas.

### **4.5 Microscopía Electrónica de Barrido**

El tamaño de partícula promedio así como la morfología de las estructuras de (WO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> depositadas sobre sustrato de FTO fueron determinadas por microscopía de barrido electrónico, usando el microscopio de barrido electrónico Carl Zeiss, EVO 10 MA, con un voltaje de aceleración en el rango de 1 a 20 kV y una corriente de haz de 1 hasta 500 pA y un detector de electrones secundarios

### **4.6 Voltametría Cíclica de Barrido**

Las propiedades fotoelectroquímicas de las películas de (WO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> depositadas en la superficie de FTO y acero se estudiaron por voltametría cíclica de barrido utilizando como electrolito una solución 0,5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; como contra electrodo una placa de carbón y como electrodo de referencia Ag/AgCl. La velocidad de barrido fue de 50 mV/s durante 5 ciclos. Estos barridos comenzaron desde 0V hasta 1V, tomando como perfil corriente voltaje el último ciclo, obteniendo como resultado la fotocorriente generada al irradiar estas películas con luz UV de 365 nm a una intensidad de radiación de 1,81 mW/cm<sup>2</sup>. Para determinar la fotocorriente generada en la superficie de las películas de WO<sub>3</sub> soportadas sobre sustratos de FTO y acero, se utilizó el potencióstato/galvanostato de Metrohm Autolab PGSTAT 302N obteniendo un registro de fotocorriente generada.



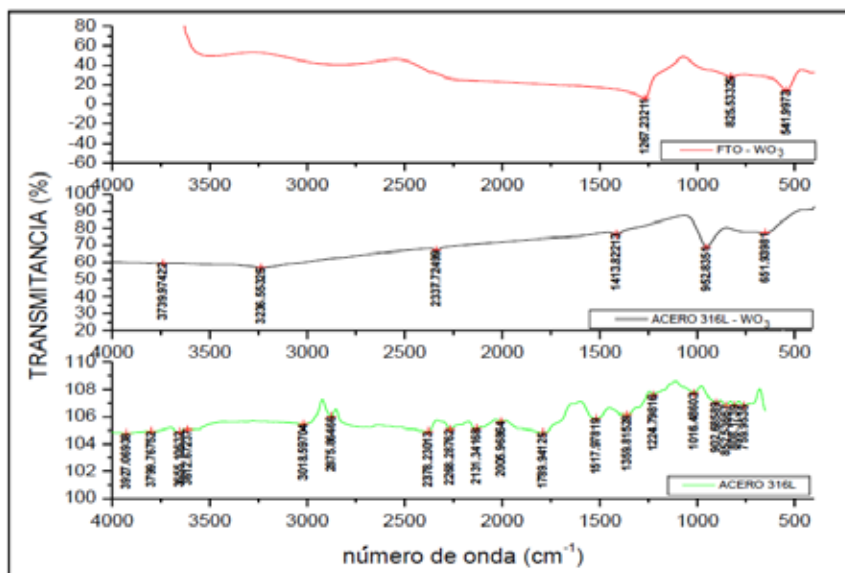
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante las diversas técnicas de caracterización antes mencionadas se obtuvieron los siguientes resultados:

### 1. Espectroscopía FT-IR

La espectroscopía FTIR confirmó la presencia de enlaces químicos en la estructura de  $(\text{WO}_3)_n$  depositado sobre las superficie de FTO y acero. En la figura 5 se muestran los espectros IR (graficados en porcentaje de transmitancia vs. número de onda en  $\text{cm}^{-1}$ ) que presentan una serie de bandas de vibraciones de estiramiento, flexión en el plano y flexión fuera del plano.

En la tabla 1 se muestran los picos de transmitancia a distintas frecuencias (expresadas en número de onda) para las película de  $(\text{WO}_3)_n$  depositada en la superficie de FTO y acero. Así, por ejemplo, para la película de  $(\text{WO}_3)_n$  soportada en FTO se observan dos tipos de enlaces, O-red cristalina ( $542 \text{ cm}^{-1}$ ) y W-O-W ( $\nu 826 \text{ cm}^{-1}$ ); mientras que la película de  $(\text{WO}_3)_n$  soportada en acero se obtuvieron mayor cantidad de picos que indican la presencia de enlaces W-O-W ( $\nu 652 \text{ cm}^{-1}$ ), W=O ( $\nu 953 \text{ cm}^{-1}$ ) y W-O ( $\nu 1414 \text{ cm}^{-1}$ ) y O-H ( $\nu 2338 \text{ cm}^{-1}$ ). Esto nos sugirió realizar un análisis más detallado y específico para la película de  $(\text{WO}_3)_n$  depositada en FTO, por cuanto es posible suponer que la masa depositada fue muy pequeña, quedando algunos picos característicos para los enlaces en el  $\text{WO}_3$  que no son detectados por FTIR, razón por la que se realizaron caracterizaciones por espectroscopía Raman.



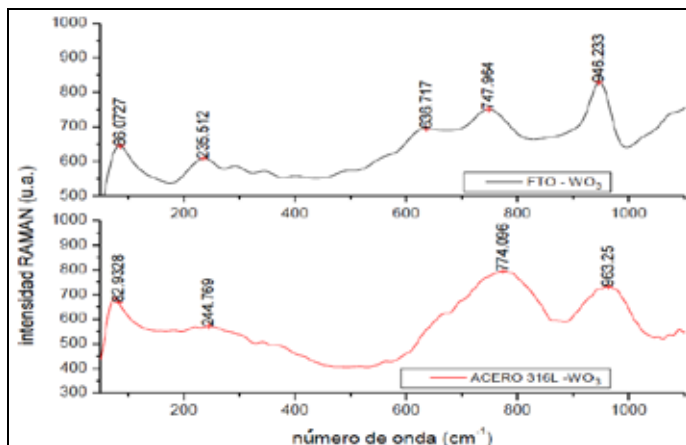
**Figura 5.** Espectros FTIR de una película de  $(\text{WO}_3)_n$  depositado sobre FTO, película  $(\text{WO}_3)_n$  depositada en una placa de acero 316L y placa de acero 316L.

## 2. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de los óxidos de metales de transición (M) se dan generalmente en el intervalo  $950 - 110 \text{ cm}^{-1}$ , región que se puede asignar a un modo de estiramiento simétrico de terminales cortos  $\text{M}=\text{O}$  correspondiente a la banda de vibración simétrica ( $\nu_s$ ) ( $\text{M}=\text{O}$ ) terminal. Las bandas en el intervalo de  $750 - 950 \text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a la extensión antisimétrica de enlaces  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ , es decir, ( $\nu_a \text{M}-\text{O}-\text{M}$ ) o al tramo simétrico de enlaces  $(-\text{O}-\text{M}-\text{O}-)^{10}$ . El pico más intenso está situado en  $946 \text{ cm}^{-1}$  para el sustrato puro de FTO y  $963 \text{ cm}^{-1}$  para el sustrato puro de acero, pertenece a ( $\nu_s \text{W}=\text{O}$  terminal) de los límites del grupo. El estiramiento terminal  $\text{W}=\text{O}$  pertenece a los enlaces  $\text{W}-\text{O}$  en la superficie libre de los granos internos. Esta notable intensidad relativa del doble enlace  $\text{W} = \text{O}$ , típico del oxígeno no puenteante, es causada por las moléculas de agua absorbida y se observa frecuentemente en películas pulverizadas o evaporadas depositadas a temperaturas más bajas<sup>11</sup>. La banda observada a  $774 \text{ cm}^{-1}$ , pertenece al sustrato de acero, siendo muy próxima a  $806 \text{ cm}^{-1}$  la cual se le asigna a los modos de estiramiento asimétrico  $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ . La banda  $748 \text{ cm}^{-1}$ , para el sustrato FTO, pertenece al modo de estiramiento  $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ . La banda asimétrica a  $637 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al sustrato FTO, está probablemente asociada a movimientos de estiramiento dentro del plano ecuatorial y está dentro del rango de  $600 - 800 \text{ cm}^{-1}$ . La banda a  $236 \text{ cm}^{-1}$  para el sustrato FTO y  $245 \text{ cm}^{-1}$  para el sustrato de acero, se le asigna a los modos de oscilación del O enlazado a los átomos de W. Todas las discusiones anteriores indican que los cúmulos de la película están conectados entre sí por enlaces  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$  o interacciones puente de hidrógeno a través de puentes de agua con enlaces  $\text{W}=\text{O}$  terminales en la superficie de los cúmulos. Dado que el doble enlace  $\text{W}=\text{O}$  es más fuerte que el simple enlace  $\text{W}-\text{O}$ , se espera que su frecuencia de vibración sea mayor que la del enlace  $\text{W}-\text{O}$ .

En conclusión, la única diferencia que existe en los espectros Raman para el sustrato de FTO y sustrato de acero, es la banda a  $637 \text{ cm}^{-1}$ ; debido al apantallamiento de la banda a  $748 \text{ cm}^{-1}$ . Los enlaces característicos en esta banda ( $\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$ ) están fuertemente unidos al sustrato de acero, lo que requiere de mayor energía para el estiramiento del enlace. En base a la existencia de enlaces  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$  podemos suponer que las películas depositadas constituyen una red estructural polimérica de  $(\text{WO}_3)_n$ .

Adicionalmente, se puede deducir que la adhesión de la película de  $(\text{WO}_3)_n$  sobre el sustrato de acero tiene mayor adhesión a comparación de la película de  $(\text{WO}_3)_n$  depositada sobre el sustrato de FTO.



**Figura 6.** Espectros RAMAN obtenidos de una película de  $(\text{WO}_3)_n$  depositada sobre FTO y de una película  $(\text{WO}_3)_n$  depositada sobre una placa de acero 316L.

### 3. Difracción de Rayos X

Se obtuvo el espectro de difracción de rayos X (DRX) de la película de  $(\text{WO}_3)_n$  depositada sobre el sustrato de FTO (figura 8). El análisis DRX indicó que la estructura que mejor se aproxima podría asignarse al patrón monoclinico de  $\text{WO}_3^{12}$ , el cual presenta en la red cristalina vacíos de alto contenido de oxígeno (figura 7). Se observó que el espectro de la película de  $(\text{WO}_3)_n$  formada respecto a un patrón de referencia de  $\text{WO}_3$  puro, existe un ligero corrimiento y la aparición de picos que no se observan en el espectro patrón, esto es posiblemente debido a la interferencia causada por el sustrato de vidrio conductor FTO, toda vez los que la estructura cristalina de la película de  $(\text{WO}_3)_n$  se deposita encima de los planos cristalográficos del FTO modificando sutilmente los planos cristalográficos del  $\text{WO}_3$ . Utilizando la anchura del pico con mayor intensidad del espectro DRX de la película de  $(\text{WO}_3)_n$  se puede determinar el tamaño aproximado del cristalito, para ello se utilizará la ecuación de Debye Scherrer:<sup>13,14,15</sup>

$$D = \frac{k\lambda}{B\cos(2\theta)}$$

Donde: D es el tamaño del cristalito; k es una constante cuyo valor es 0,9;  $\lambda$  corresponde a la longitud de la radiación de la lámpara  $\text{CuK}\alpha$  (1,54178 Å); B el ancho medio del pico de mayor intensidad del espectro DRX correspondiente al valor de  $0,29^\circ$ , equivalente a 0,00506 rad (obtenido de la diferencia de  $26,64^\circ - 24,35^\circ$  en la mitad del pico de mayor intensidad, para hallar el ancho del pico) y  $2\theta$  el ángulo de difracción del pico de mayor intensidad del espectro DRX con un valor de  $24,50^\circ$ , equivalente a 0,42761 rad. De esta manera se obtuvo el tamaño aproximado promedio del cristalito de  $\text{WO}_3$  depositado sobre la superficie del sustrato FTO el cual fue de 27,4 nm.

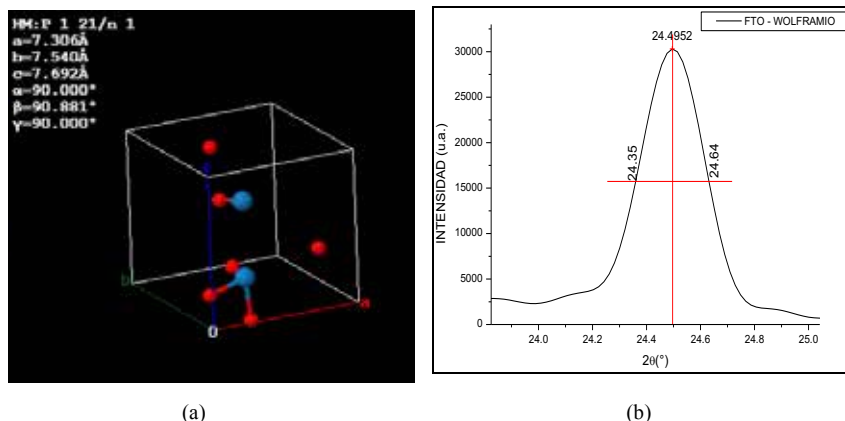


Figura 7. (a) Celda monoclinica para  $WO_3$ , (b) Medición del ancho medio del pico con mayor intensidad de la película de  $(WO_3)_n$  depositada en FTO.

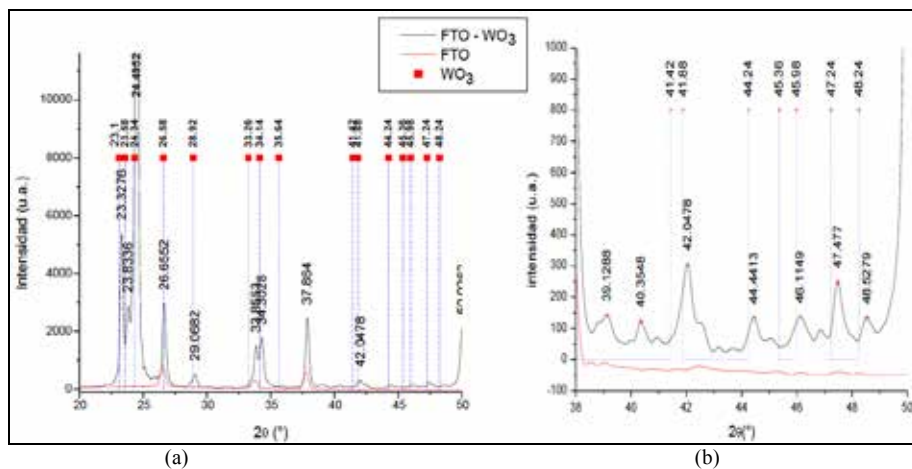


Figura 8. Difractogramas de rayos X de la película de  $(WO_3)_n$  depositada en el FTO y del patrón de  $WO_3$  a un rango de (a)  $20^\circ$  a  $50^\circ$  y (b)  $38^\circ$  a  $50^\circ$

#### 4. Espectroscopía por Energía Dispersiva de Rayos X

Se realizaron análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX). En la tabla 1 se muestran los resultados por EDX para la película de  $(WO_3)_n$  depositada en FTO y en acero 316L. El EDX indicó W, O y Sn como los elementos principales en la película de  $(WO_3)_n$  depositada sobre FTO. Para la película depositada de  $(WO_3)_n$  sobre acero se indica la presencia de Fe, O, Cr, W, Ni, C, Mo, Mn y V, metales que están presentes en el acero 316L<sup>16</sup>. Se puede observar que en FTO se tiene un 1,6 % de Sn (que corresponde específicamente a la composición del FTO), 77,7 % de W y 20,7 % de O, lo cual corresponde a la fórmula empírica muy

aproximada a  $WO_3$ . Esto demuestra que se ha logrado depositar una estructura base de  $WO_3$  sobre sus respectivos sustratos.

Dicho cálculo no es posible realizar en la película depositada sobre acero por cuanto los elementos constituyentes del sustrato eclipsan en mucho al porcentaje real de W en la película.

**Tabla 1.** Resultados obtenidos por EDX para las películas de  $(WO_3)_n$  sobre los sustratos.

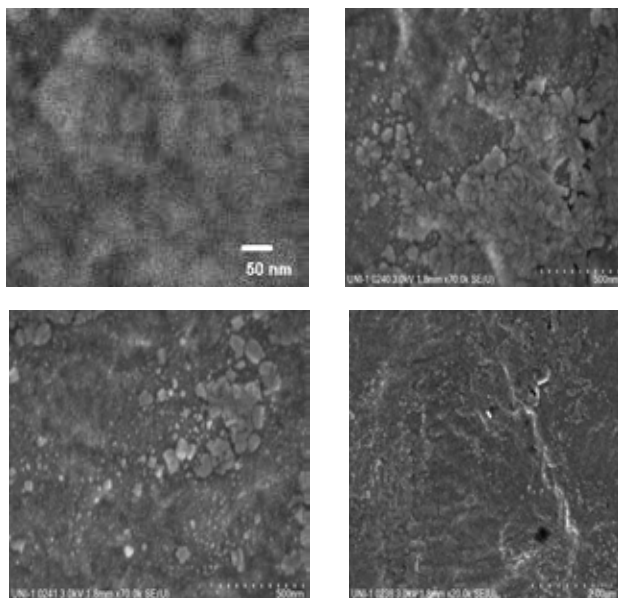
<i>FTO – <math>(WO_3)_n</math></i>		<i>ACERO 316L – <math>(WO_3)_n</math></i>	
Elemento	Porcentaje en masa (%)	Elemento	Porcentaje en masa (%)
W	77,7	Fe	42,6
O	20,7	O	27,9
Sn	1,6	Cr	11,2
		W	8,2
		Ni	5,9
		C	2,2
		Mo	1,1
		Mn	0,8
		V	0,1

### 5. Morfología mediante Microscopía de Barrido Electrónico

Se escogió como muestra representativa a un sustrato de vidrio FTO en la que se había depositado solamente  $(WO_3)_n$  y se tomaron fotografías a distintos voltajes de aceleración. Las fotografías muestran que el tamaño de partícula oscila entre 50 y 100 nm, aproximadamente. Asimismo, se puede notar que no se tuvo uniformidad en el tamaño de las mismas, siendo elevado el grado de polidispersión por simple inspección. Este hecho podría atribuirse a que no se tuvo un control de temperatura adecuado durante la deshidratación del  $(WO_3)_n \cdot nH_2O$  hasta  $(WO_3)_n$  en la mufla. Se puede observar también que se han formado varias capas (películas) sobre el sustrato, las cuales tampoco presentan uniformidad, esto puede deberse a que durante el secado de cada sustrato durante el proceso de dip coating que nos hace suponer que el uso de la pistola de aire caliente no sería el camino adecuado para obtener capas uniformes.

Este análisis morfológico muestra la formación de capas nanoestructuradas adheridas fuertemente al sustrato, por lo que podemos suponer que se trata de películas de  $(WO_3)_n$  soportadas sobre vidrio FTO.

A continuación se muestran algunas fotografías que evidencian lo mencionado.



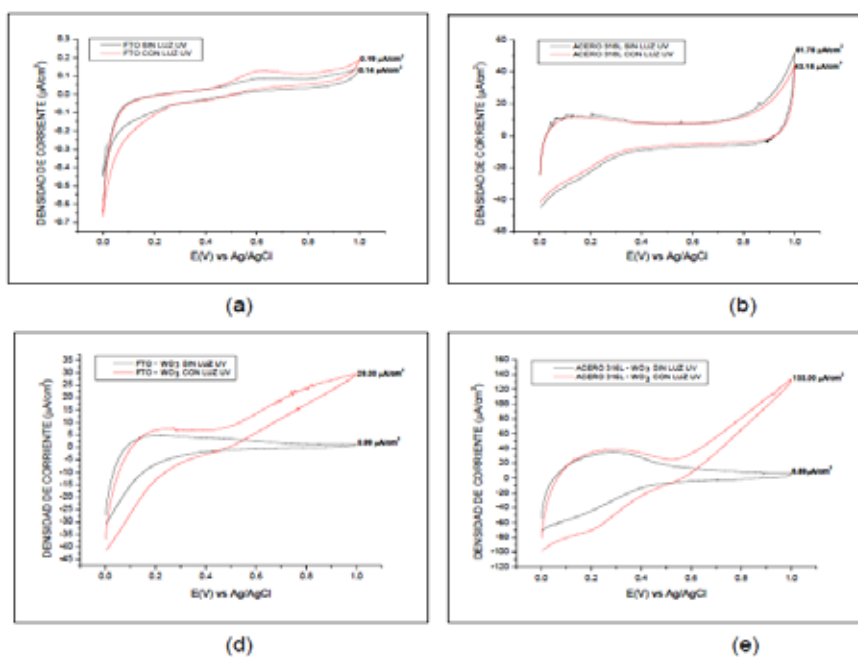
## 6. Voltametría Cíclica de Barrido

Se analizó la respuesta del voltaje vs. corriente para los sustratos puros FTO y acero 316L (sin películas de  $(\text{WO}_3)_n$ ) (figura 9a y 9b), observando que al irradiar radiación UV de 365 nm en la superficie de estos no genera fotocorriente alguna.

Se realizó otra prueba para las películas de  $(\text{WO}_3)_n$  soportadas en los sustratos FTO y acero (figuras 9c y 9d). Cerca a los 0,2 V se observó una banda atribuida a las propiedades electrocromáticas de la película de  $(\text{WO}_3)_n$ . Dependiendo del potencial eléctrico aplicado al W de la película, este se oxidará o reducirá presentando un determinado color (amarillento o azul) de acuerdo al estado de oxidación predominante. En nuestro caso, se obtuvo una coloración azul, correspondiente a un óxido no estequiométrico correspondiente a  $\text{WO}_{2,9}$ .<sup>17</sup>

En el voltagrama del  $(\text{WO}_3)_n$  existe acumulación de  $\text{H}_2$  a 0,2 V debido a una corriente catódica (durante el barrido desde 0 a 1 V) y luego este es desorbido cuando el barrido de potencial va de 1 a 0 V debido a la corriente anódica. Tal efecto fue observado para la película de  $(\text{WO}_3)_n$  depositada sobre el sustrato de FTO; mientras que en la película de  $(\text{WO}_3)_n$  depositada sobre el sustrato de acero se observó un pico en la región catódica a 0,2 V, lo cual se debe a la elevada acumulación de  $\text{H}_2$  que es liberado de manera abrupta, indicando que la deposición de  $(\text{WO}_3)_n$  sobre acero tiene comportamiento fotocatalítico distinto, en razón que el pico de oxidación y reducción están bajo el mismo potencial. Esto podría suponer que las propiedades catalíticas del  $\text{WO}_3$  son distintas cuando son soportadas sobre FTO y en acero 316L.

En ausencia de luz y con un potencial superior a los 0,2 V se observó corriente no Faradaica (correspondiente al barrido de 0,4 a 1 V y viceversa), lo cual indica que las especies que se forman al pasar por corriente anódica y catódica son las mismas y están en equilibrio. Cuando la película de  $(\text{WO}_3)_n$  es irradiada con luz UV se produce una corriente Faradaica, lo que demuestra que la superficie se comporta como semiconductor, generando el par electrón - hueco ( $h_{vb}^+$ ,  $e_{cb}^-$ ) que conduce a la formación de radicales oxidrilo ( $\text{OH}\cdot$ ) a nivel superficial. En el momento que la diferencia de potencial se incrementa desde 0 hasta 1 V (corriente anódica) toda la superficie es recubierta de los radicales  $\text{OH}\cdot$ ; pero cuando la diferencia de potencial toma el sentido inverso (de 1 a 0 V) estos radicales  $\text{OH}\cdot$  son liberados de la superficie hacia la solución por el cambio de la polaridad de la corriente (corriente catódica). Para una diferencia de potencial de 1 V, la fotocorriente generada en la película de  $(\text{WO}_3)_n$  depositada en la superficie de FTO presentó una densidad de corriente eléctrica de  $29 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; mientras que la película de  $(\text{WO}_3)_n$  depositada en acero 316L arrojó una densidad de corriente eléctrica de  $133 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Esta medida nos indica que el sustrato de acero 316L ayuda evitar la recombinación de los pares ( $h_{vb}^+$ ,  $e_{cb}^-$ ) fotogenerados, colectando de una manera mucho más eficiente el electrón proveniente de la banda de conducción generado por la excitación de parte de la luz UV y al mismo tiempo tenemos más deficiencia de electrones en la banda de valencia, lo cual repercute en mayor cantidad de radicales  $\text{OH}\cdot$  generados. Finalmente, concluimos que, por la generación de estos radicales, el sustrato de acero 316L resulta mejor soporte para la película de  $(\text{WO}_3)_n$  que el sustrato FTO, los mismos que presentan un elevado potencial de oxidación (2,8 V a 25 °C, situado por debajo del flúor) útiles para degradación oxidativa de contaminantes orgánicos en medio acuoso.



**Figura 9.** Voltametría cíclica del sustrato FTO (a), del acero 316L (b), de la película de  $(\text{WO}_3)_n$  depositada en FTO (d) y la película de  $(\text{WO}_3)_n$  depositada en acero 316L.

## CONCLUSIONES

Las películas de  $(\text{WO}_3)_n$  pudieron ser obtenidas por el método sol-gel empleando la técnica "dip-coating" las mismas que fueron soportadas en sustratos de vidrio conductor (FTO) y placas de acero 316L.

La caracterización por DRX nos mostró una estructura predominantemente monoclinica en ambos sustratos, obteniendo datos que se ajustan bastante bien a la estructura del  $\text{WO}_3$ , lo cual fue también confirmado por espectroscopía FTIR y Raman, que adicionalmente confirmaron enlaces W-O-W correspondientes a una estructura polimérica de  $(\text{WO}_3)_n$ .

El análisis por EDX nos confirmó la presencia de W en cantidad suficiente para determinar la fórmula empírica de  $\text{WO}_3$ .

El análisis morfológico por SEM nos mostró un tamaño de partícula de promedio que oscila entre los 50 y 100 nm y la formación de películas de  $(\text{WO}_3)_n$  fuertemente adheridas al sustrato de vidrio FTO.

Los voltagramas obtenidos de las películas de  $(\text{WO}_3)_n$  irradiadas con luz UV de 365 nm indicaron que el sistema  $(\text{WO}_3)_n$  - sustrato de acero 316L es el mejor candidato para ser usado en la degradación fotoelectrocatalítica oxidativa de especies orgánicas, en razón de presentar mayor densidad de corriente eléctrica generada ( $133 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) lo cual indicaría que la recombinación del par electrón - hueco es menos eficiente que el sistema  $(\text{WO}_3)_n$  - sustrato vidrio conductor FTO, cuya densidad de corriente fue de solo  $29 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Ingeniería por la colaboración en la prestación de equipos para la obtención de los difractogramas de Rayos X y los espectros FTIR y Rama, el análisis por EDS y el análisis morfológico por SEM, especialmente al Dr. Clemente Luyo por la realización de este último análisis.

Asimismo, agradecen profundamente a la Universidad de Lima por las instalaciones de sus laboratorios y el apoyo perenne para la realización de este trabajo de investigación financiado con recursos propios de la Universidad y el FONDECYT - CONCYTEC.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Dawar L, Joshi JC. Semiconducting Transparent Thin Films: Their Properties and Applications. *J Mat Sci.* 1984; 19(1): 1-23.
2. Albella JM. Láminas Delgadas y Recubrimientos, Preparación, Propiedades y Aplicaciones. Madrid: Ed. CSIC; 2003.



3. Alarcón H. Obtención de Películas Delgadas de óxido de Tungsteno vía Proceso Sol-Gel. [Tesis de Licenciatura en Química]. Lima: Universidad Nacional de Ingeniería; 1998.
4. Cantalini C, Atashbar MZ, Li Y, Ghantasala MK, Santucci S, Woldarski W, et al. Characterization of sol-gel prepared  $WO_3$  thin films as a gas sensor. *J Vac Sci Technol A*. 1999; 17(4):1873.
5. Medina A. Síntesis y Caracterización de Películas de Óxido de Tungsteno con Adición de Fósforo y Estaño. Aplicaciones como Materiales Electrocrómicos. [Tesis de Licenciatura en Química]. Lima: Universidad Nacional de Ingeniería; 1998.
6. Brinker J, Sherer GW. Sol-Gel. San Diego: Science Academic Press; 1990.
7. Pope MT. Heteropoly and Isopoly Oxometals. Berlin: Springer-Verlag; 1983.
8. Brinker J. Hydrolysis and condensation of Silicates: Effects on Structure. *J Non-Cryst Solids*. 1988; 100: 31-50.
9. J. Brinker C. Sol-Gel Transition in simple silicates. *Journal of NonCrystalline Solids*. 48:47 (1982).
10. Díaz-Reyes J, Dorantes-García V. Obtaining of films of tungsten trioxide ( $WO_3$ ) by resistive heating of a tungsten filament. *Superf Vacío*. 2008; 21(2): 12-17.
11. Daniel F, Desbat B, Lassegues JC, Gerand B, Figlarz M. Infrared and Raman study of  $WO_3$  tungsten trioxides and  $WO_3 \cdot xH_2O$  tungsten trioxide hydrates. *J Solid State Chem*. 1987; 67(2): 235-247.
12. Loopstra BO, Rietveld HM. Further refinement of the structure of  $WO_3$ . *Acta Cryst B*. 1969; 25: 1420-1421.
13. Yogamalar R, Srinivasan R, Vinu A, Ariga K, Bose AC. X-ray peak broadening analysis in ZnO nanoparticles. *Solid State Commun*. 2009; 149(43-44): 1919-1923.
14. Rezaee O, Mahmoudi Chenari H, Ghodsi FE, Ziyadi H. Preparation of PVA nanofibers containing tungsten oxide nanoparticle by electrospinning and consideration of their structural properties and photocatalytic activity. *J Alloys Compd*. 2017; 690: 864-872.
15. Khorsand Zak A, Majid WH, Abrishami ME, Yousefi R. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Solid State Sci*. 2011; 13: 251-256.
16. Donnelly E, Weafer FM, Connolley T, McHugh PE, Bruzzi MS. Experimental investigation into the size effect on the microscale fatigue behaviour of 316L stainless Steel. *Int J Fatigue*. 2017; 95; 1-7.
17. Dorantes-García V, Díaz-Reyes J, Pérez-Benítez A. Síntesis sencilla de óxido de tungsteno (VI) a partir del filamento de un foco. *Educación Química*. 2008; 19(4): 341-348.