

Caracterización de tintas de titanio dopadas con óxidos metálicos

C. R. TUBÍO, F. GUITIÁN, A. GIL

Instituto de Cerámica, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Sur, 15782, Santiago de Compostela

Se prepararon tintas de Diisopropoxido de titanio bis(acetilacetato) por el método sol-gel para aplicar en la elaboración de nanoestructuras mediante la técnica de escritura directa. Esta técnica permite estructurar materiales con alto índice de refracción a escala micro y nanométrica en tres dimensiones mediante extrusión, para elaborar cristales fotónicos. El tratamiento de las nanoestructuras extruidas a temperaturas elevadas para transformarlas en otras de TiO_2 con alto índice de refracción, provoca crecimiento de grano del TiO_2 , lo que degrada sus propiedades ópticas, mientras que bajas temperaturas de calcinación, conducen a una pobre estabilidad mecánica de las estructuras. Para aumentar la estabilidad mecánica evitando a la vez el incremento del tamaño de grano tras la calcinación, se doparon las tintas con compuestos de Niobio y Zinc. Mediante difracción de rayos X de alta resolución se estudió la influencia del dopante en el crecimiento de grano del TiO_2 a distintas temperaturas de calcinación para así evaluar la posibilidad de utilizar dichas tintas dopadas para aplicaciones fotónicas. Los resultados obtenidos indican que la adición de dopantes basados en óxidos metálicos tiene un significativo efecto en la temperatura de conversión de anatasa a rutilo y deprimen el crecimiento de grano.

Palabras clave: Método de sol-gel, Cristales fotónicos, Escritura directa con tintas, TiO_2

Characterization of Titanium inks doped with metal oxides

Sol-gel Inks based in titanium diisopropoxide bisacetylacetonate were prepared to develop nanostructures using the *direct ink writing* technique. This technique facilitates the structuring of materials by micro extrusion for the fabrication of three-dimensional photonic crystals with high refractive index at micro and nano scale. Thermal treatment of extruded nanostructures at high temperatures to transform them on TiO_2 structures with high refractive index causes grain growth of TiO_2 . Calcining at higher temperatures must be avoided to prevent significant grain growth that can cause degradation of optical properties of the structure. Low temperatures of calcination lead to a poor mechanical stability of the structures. To increase the mechanical stability of the structures avoiding the growth of grain size during calcination, inks based on titanium diisopropoxide bisacetylacetonate were doped with niobium and zinc compounds. Using high-resolution X-ray diffraction, we studied the influence of the niobium and zinc oxides over the grain growth of TiO_2 calcinating at different temperatures, and doing so evaluating the use of these dyes doped photonic applications. The results indicate that the addition of metal oxides has a significant effect on temperature conversion of anatase to rutile and depresses the grain growth of TiO_2 .

Keywords: Sol-gel method, Photonic Crystals, Direct-Ink Writing, TiO_2 .

1. INTRODUCCIÓN

La posibilidad de fabricar estructuras ordenadas en tres dimensiones a escala micro y nanométrica tiene una gran variedad de aplicaciones en varios campos tecnológicos como la fotónica (1), los biomateriales (2), la ingeniería de tejidos (3), los sistemas microelectromecánicos (4), etc. Mediante la técnica de escritura directa con tintas, es posible el diseño y elaboración de estructuras tridimensionales partiendo de materiales poliméricos, coloidales o semiconductores (5-7), obteniéndose complejas arquitecturas de forma rápida y relativamente sencilla. Esta técnica consiste en extruir tintas elaboradas con los materiales citados a través de finas agujas inyectoras que proyectan de forma continua filamentos del material, que se van estructurando capa a capa hasta obtenerse la estructura deseada. Los principales problemas encontrados para la elaboración de microestructuras por escritura directa

son el control de la composición de las tintas para obtener las propiedades reológicas adecuadas para su extrusión, los parámetros de secado tras ser inyectadas y la estabilidad mecánica de las estructuras una vez elaboradas.

La fabricación de cristales fotónicos implica la necesidad de construir microestructuras ordenadas con materiales que presenten un elevado índice de refracción. Existen varios estudios (8,9) que demuestran la posibilidad de elaborar estas estructuras a escala nanométrica e incluso cristales fotónicos con bandgap en tres dimensiones, pero siempre bajo el esquema de elaboración que implica la creación una estructura de bajo índice de refracción que actúa como molde, que debe ser infiltrada con un material de elevado índice de refracción con la posterior eliminación del molde, obteniéndose así la estructura inversa. Para evitar la compleja

y delicada etapa en el proceso de fabricación de infiltrar el molde y la posterior eliminación de la estructura inicial, una apropiada solución consiste en inyectar tintas mediante escritura directa que aunque no presenten a priori valores elevados del índice de refracción, pueden ser tratadas por calcinación, para transformar la estructura en otra de elevado índice de refracción. Ello es posible inyectando tintas poliméricas que contienen Titanio como átomo central (10). Estas tintas tienen un índice de refracción demasiado bajo para poder actuar como cristales fotónicos con bandgap completo, pero es posible transformarlas en estructuras de TiO_2 que presentan índices de refracción comprendidos entre 2,5 y 2,8 en función de la fase cristalina obtenida (anatasa, rutilo o mezcla de ambas) al calcinarlas a distintas temperaturas. El principal inconveniente que se produce al calcinar estas estructuras a temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ es la aparición de un significativo crecimiento de grano lo que conduce a un aumento de la rugosidad en la superficie de los filamentos extruidos (11), lo cual degrada las propiedades ópticas de la estructura. Por otra parte la calcinación a bajas temperaturas conduce a una pobre estabilidad mecánica de la estructura. Por esta razón, hemos estudiado el crecimiento de grano de TiO_2 que se produce tras calcinar a distintas temperaturas, tintas elaboradas mediante el método de sol gel, obtenidas a partir de diisopropóxido de titanio bis(acetilacetato). Para impedir el crecimiento de grano a temperaturas de calcinación elevadas hemos estudiado la variación en su crecimiento, dopando estas tintas con compuestos de Niobio y Zinc, que se transforman tras la calcinación, en sus correspondientes óxidos metálicos, ZnO (12) y Nb_2O_5 (13).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos

Se utilizó el Diisopropóxido de titanio bis(acetilacetato) (DTA) (Sigma-Aldrich) como precursor del TiO_2 , Polivinilpirrolidona (PVP) (Sigma-Aldrich), NH_4OH concentrado (14,1 N), Etanol absoluto (Merck) y Agua desionizada. Como dopantes se emplearon: Acetato de Zinc hidratado ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) y Etóxido de Niobio (V) ($\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, Sigma-Aldrich).

2.2. Síntesis de las tintas

Las tintas se prepararon por el método sol-gel disolviendo 0,31 g de polivinilpirrolidona en 4 ml de etanol absoluto, a los que se añadió 6,25 g de diisopropóxido de titanio bis(acetilacetato). A continuación se añadieron 4 ml de etanol, 0,93 ml de agua desionizada y 0,67 ml de NH_4OH . La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta su total disolución y homogenización durante aproximadamente 15 minutos. Para dopar las tintas, se añadieron en cada caso las cantidades adecuadas de Acetato de Zinc y Etóxido de Niobio para lograr concentraciones de dopante de 1, 5 y 10 % molar respecto al DTA. Tras la disolución total y homogenización de las mezclas, se evaporaron en un rotavapor a $40\text{ }^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 15 minutos para eliminar el disolvente y así obtener las tintas que a continuación fueron calcinadas a 600 , 700 , 800 , 900 y $950\text{ }^\circ\text{C}$ durante una 1 hora. Para lograr esas temperaturas se programó el horno con una velocidad de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

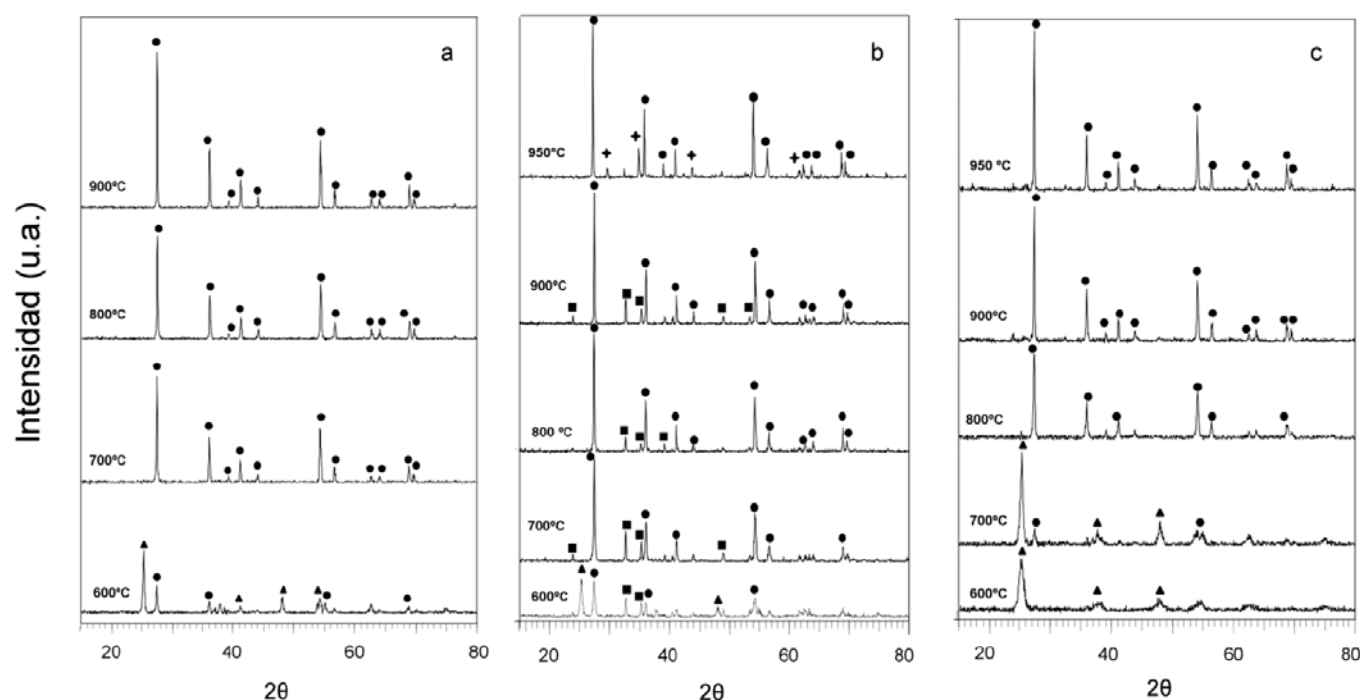


Fig.1- Difractogramas de Rayos X de las muestras de TiO_2 : a) Puro, b) 10% mol ZnO , c) 10% mol Nb_2O_5 . Anatasa (\blacktriangle), Rutilo (\bullet), ZnTiO_3 (\blacksquare), Zn_2TiO_4 (\blacklozenge).

2.3. Caracterización

El polvo resultante tras la calcinación se analizó mediante difracción de Rayos X, para ello se molieron previamente todas las muestras en un mortero de ágata. La difracción de Rayos X, se llevó a cabo en un difractómetro Siemens D5000 utilizando radiación Cu K α con una longitud de onda de 1,5418 Å. La intensidad fue medida en el intervalo de barrido de 2 θ comprendido entre 15° y 80°, con un paso de 0,5.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La calcinación de las tintas dopadas y sin dopar dio lugar a un polvo de color blanco. En la figura 1 se observan los espectros de difracción de rayos X de la muestra sin dopar y las muestras dopadas con 10 % mol de Nb₂O₅ y ZnO. En dichos diagramas se identificaron como principales picos de difracción los correspondientes a los planos cristalográficos (101) de la anatasa y al (110) del rutilo. Tal y como se puede apreciar en el espectro de la figura 1a correspondiente al TiO₂ sin dopar, a 700 °C ya se ha producido el cambio de fase de anatasa a rutilo. Este comportamiento es similar al que se observa en el espectro correspondiente a la muestra dopada con un 10 % mol de ZnO (figura 1b). Para esta muestra, además de las fases anatasa y rutilo del TiO₂ también aparecen eandrewsita (ZnTiO₃) a las temperaturas comprendidas entre 600 y 900 °C. A 950 °C aparecen picos correspondientes a espinelita (Zn₂TiO₄). Por el contrario, en el difractograma

correspondiente a la muestra dopada con Nb₂O₅ (figura 1c), se observa que la presencia del dopante condiciona la temperatura a la que se produce la transición anatasa-rutilo. Las muestras dopadas con Nb₂O₅ presentan en todas las temperaturas estructuras cristalinas bien definidas como son la anatasa y el rutilo, y no hay evidencia de otras especies. Para las tintas dopadas al 1 y 5 % mol tanto con ZnO como con Nb₂O₅, se obtienen difractogramas con los mismos resultados que para las tintas dopadas al 10 %.

Aplicando la ecuación de Spurr y Meyers (14) se han determinado las proporciones de las fases anatasa y rutilo en las distintas muestras. Dependiendo del dopante utilizado, la desaparición de la anatasa y la aparición del rutilo se produce a distintas temperaturas. En la figura 2 se muestra la evolución para la transformación de fase de la muestra sin dopar y de las muestras dopadas al 1, 5 y 10% mol. En el caso del ZnO se observa que para todas las proporciones, la transformación de fase se produce en la misma medida que para la muestra pura, habiendo desaparecido en ambos casos la totalidad de anatasa a partir de 700 °C. En cambio, para la muestra dopada con Nb₂O₅, la transición de fase del TiO₂ de anatasa a rutilo se produce de forma más gradual que para la muestra pura o la dopada con ZnO y no tiene lugar la transformación total a rutilo hasta alcanzar temperaturas superiores a los 800 °C, dependiendo de la cantidad de agente dopante empleado.

Partiendo de la anchura media del tamaño de los picos de difracción correspondientes a los planos (101) para la anatasa y (110) para el rutilo y aplicando la ecuación de Scherrer (15) se calculó el tamaño de grano promedio de las

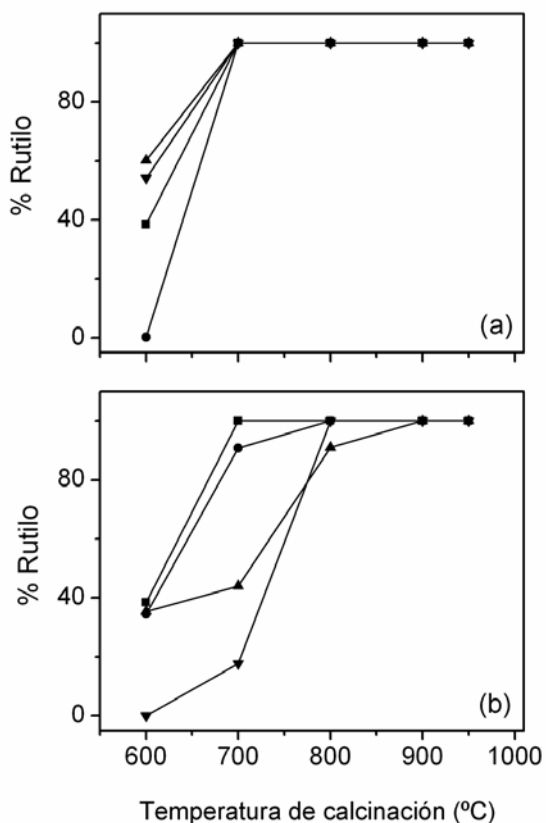


Fig.2- Evolución de la transformación de fase para las diferentes muestras en función de la temperatura de calcinación; a) ZnO, b) Nb₂O₅. (■) Puro, (●)1% mol, (▲)5% mol y (▼) 10% mol.

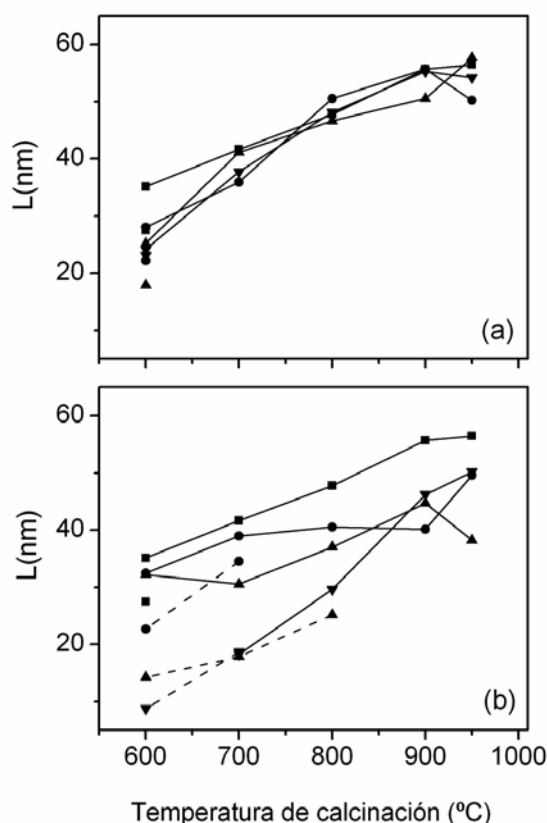


Fig. 3- Evolución del tamaño de grano para las diferentes muestras en función de la temperatura de calcinación; a) ZnO, b) Nb₂O₅. (■) Puro, (●)1% mol, (▲)5% mol y (▼) 10% mol, --- Anatasa, —Rutilo.

muestras calcinadas a diferentes temperaturas. Los resultados experimentales obtenidos se presentan en la figura 3. El tamaño promedio de las partículas calculado para la muestra sin dopar tratada a 600 °C fue de 31 nm, incrementándose hasta 56 nm para la muestra a 950 °C. La presencia de Nb₂O₅ en las tintas conduce a una reducción considerable del tamaño de grano de TiO₂, obteniéndose la mayor reducción en las muestras dopadas al 10 % mol (9 nm a 600 °C y 50 nm a 950 °C). Por una parte, se observa que esta disminución del tamaño de grano es más significativa cuanto mayor es la proporción de Nb₂O₅ en la mezcla, mientras que dentro de cada proporción, la disminución es menor cuanto mayor es la temperatura de calcinación excepto en el caso de las muestra dopadas con 1 % mol de Nb₂O₅ a 900 °C y 5 % mol a 950 °C. En el caso de las tintas dopadas con ZnO la disminución del tamaño de grano es mucho menos significativa que con el Nb₂O₅ y su comportamiento es prácticamente el mismo para todas las proporciones de dopante y temperatura de calcinación.

4. CONCLUSIONES

Se estudio el crecimiento de tamaño de grano y la transición de fase del TiO₂ tras calcinar tintas de diisopropoxido de titanio bis(acetilacetato) a distintas temperaturas y se compararon con tintas dopadas con ZnO y Nb₂O₅ en distintas proporciones. Se encontró que en la tinta dopada con Nb₂O₅, se induce el cambio de anatasa a rutilo a mayor temperatura (800 °C) respecto a la tinta pura. Este comportamiento se observa para todas las proporciones de Nb₂O₅ en la tinta estudiadas. La presencia de Nb₂O₅ reduce el tamaño de grano a todas las temperaturas de calcinación respecto a la tinta sin dopar, siendo la disminución más significativa en la muestra dopada al 10 % mol. Las tintas dopadas con ZnO apenas se ven afectadas respecto a la tinta sin dopar tanto en el crecimiento de grano como en la temperatura de transición de fase. Por lo tanto las tintas de diisopropoxido de titanio bis(acetilacetato) dopadas con un 10 % de Nb₂O₅ resultan las más apropiadas para conseguir una reducción considerable del tamaño de grano del TiO₂ incluso calcinando las tintas a temperaturas por encima de los 800 °C.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado por la Consellería de Innovación e Industria de la Xunta de Galicia con el proyecto: PGIDIT06PXIB239155PR.

BIBLIOGRAFÍA

1. T. Prasad, D.M. Mittleman, V.L. Colvin, A photonic crystal sensor based on the superprism effect, *Opt. Mater.*, 29, 1, 56-59 (2006)
2. F. Zhao et al., Preparation and histological evaluation of biomimetic three-dimensional hydroxyapatite/chitosan-gelatin network composite scaffolds, *Biomaterials*, 23, 15, 3227-3234 (2002)
3. V. Jayawarna, M. Ali, T.A. Jowitt, A.F. Miller, A. Saiani, J.E. Gough, R.V. Ulijn, Nanostructured hydrogels for three-dimensional cell culture through self assembly of fluorenylmethoxycarbonyl-dipeptides, *Adv. Mater.*, 18, 611-614 (2006)
4. J. Li, G.P. Peterson, 3 Dimensional numerical optimization of silicon based high performance parallel microchannel heat sink with liquid flow, *J. Heat Transfer*, 50, 2895-2904 (2007)
5. B. Xie, R.L. Parkhill, W.L. Warren, J.E. Smay, Direct Writing of Three-Dimensional Polymer Scaffolds Using Colloidal Gels, *Adv. Funct. Mater.*, 16, 1685-1693 (2006)
6. J.E. Smay, J. Cesarano, J.A. Lewis, Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures, *Langmuir*, 18, 5429 (2002)
7. J.A. Lewis, Direct Ink Writing of 3D Functional Materials, *Adv. Funct. Mater.*, 16, 2193-2204 (2006)
8. G.M. Gratson, F. García-Santamaría, V. Lousse, M. Xu, S. Fan, J.A. Lewis, P.V. Braun, Direct-Write Assembly of Three-Dimensional Photonic Crystals: Conversion of Polymer Scaffolds to Silicon Hollow-Woodpile Structures, *Adv. Mater.*, 18, 461-465 (2006)
9. F. García-Santamaría, M. Xu, V. Lousse, S. Fan, P.V. Braun, J.A. Lewis, A Germanium Inverse Woodpile Structure with a Large Photonic Band Gap, *Adv. Mater.*, 19, 1567-1570 (2007)
10. E. B. Duoss, M. Twardowski, J. A. Lewis, Sol-Gel Inks for Direct-Write Assembly of Functional Oxides, *Adv. Mater.*, 19, 21, 3485-3489 (2007)
11. D.J. Reidy, J.D. Holmes, M.A. Morris, The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO₂ and doped-TiO₂, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 1527-1534 (2006)
12. Y. Shang et al., Preparation, microstructure and electrorheological property of nano-sized TiO₂ particle materials doped with metal oxides, *J. Mater. Sci.*, 42, 2586-2590 (2007)
13. M. Sacerdoti et al., XAS investigation of tantalum and niobium in nanostructured TiO₂ anatase, *J. Solid State Chem.*, 177, 1781-1788 (2004)
14. R.A. Spurr, H. Myers, Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer, *Anal. Chem.*, 29, 760-762 (1957)
15. A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Phys. Rev.*, 56, 978-982 (1939)

Recibido: 03/12/2008

Aceptado: 14/01/2009