

# PELÍCULAS CONDUCTORAS DE $Ti_4O_7$ ESTRUCTURADAS POR CONGELAMIENTO DIRECCIONAL

Rodrigo Parra<sup>1</sup>, Matías Jobbágy<sup>2</sup>, Hernán E. Romeo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA-CONICET), Universidad Nacional de Mar del Plata, Juan B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina

<sup>2</sup>Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE-CONICET), Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria (Pabellón II), Buenos Aires, Argentina.  
[hromeo@fi.mdp.edu.ar](mailto:hromeo@fi.mdp.edu.ar)

Sección: Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

## Introducción

Entre las principales clases de materiales, los cerámicos se destacan por sus múltiples propiedades, o combinación de ellas, difíciles de hallar en materiales de diferente naturaleza. Existen cerámicos porosos y densos; transparentes y opacos; aislantes, conductores y superconductores; paramagnéticos y ferromagnéticos; amorfos, monocristalinos, policristalinos y compuestos. Desde hace ya algunos años, se está trabajando intensamente en el desarrollo y perfeccionamiento de recubrimientos cerámicos conductores con aplicaciones en pantallas táctiles, electrodos transparentes,<sup>1</sup> celdas fotoelectroquímicas para el tratamiento de aguas, entre otras. En particular, entre los óxidos semiconductores utilizados, el  $TiO_2$  es uno de los más atractivos debido a su estabilidad química y resistencia a la corrosión, sin embargo, el gran ancho de banda y la elevada resistividad de este óxido estequiométrico limitan muchas veces su aplicabilidad funcional.

Dentro de los materiales que cumplen no sólo con las características antes mencionadas (estabilidad química y resistencia a la corrosión) sino también que exhiben propiedades de interés en el desarrollo de nuevos recubrimientos conductores, podemos mencionar ciertas fases subestequiométricas del  $TiO_2$ . Éstas, denominadas habitualmente *fases de Magnéli*, son óxidos de fórmula general  $Ti_nO_{2n-1}$  (con  $n$  variando entre 4 y 10) producidos por reducción térmica de  $TiO_2$  (a temperatura elevada) en una atmósfera en presencia de  $H_{2(g)}$ . Dentro de las características más relevantes que exhibe este tipo de fases podemos mencionar su alta conductividad eléctrica (comparable incluso con la del grafito) y la elevada estabilidad en presencia de electrolitos y ambientes químicamente agresivos. Estas características hacen de estos materiales sistemas interesantes para su utilización como electrodos cerámicos (comercializados como productos Ebonex<sup>®</sup>), así como también como componentes de baterías, ánodos para protección catódica, medios de oxidación de contaminantes orgánicos, entre otros.<sup>2</sup> Si bien es cierto que estas fases pueden ser producidas en una gran variedad de formas (varillas, fibras, espumas, polvos) aún no se ha reportado su preparación y estructuración como películas altamente organizadas.

En este trabajo se abordará un nuevo método de preparación de películas estructuradas para lograr controlar a voluntad la arquitectura de un material cerámico conductor (una fase de Magnéli). El método se basa en el congelamiento direccional (a velocidad controlada) de dispersiones y/o soluciones acuosas por inmersión en un líquido criogénico, seguido por la remoción del hielo generado por liofilización. La formación de hielo (cristales de estructura generalmente laminar) provoca la segregación de los solutos disueltos o en suspensión en el medio acuoso hacia los límites entre cristales de hielo adyacentes. Esto da lugar a estructuras caracterizadas por "cercos" de materia que se disponen encerrando los dominios de hielo. Los soportes obtenidos luego del liofilizado muestran una macroporosidad (del orden de

los micrones) que corresponde a las áreas vacías donde originalmente residieron los cristales de hielo. Debido a la direccionalidad del proceso de inmersión, es posible obtener sistemas bi- (o tri-) dimensionales con canales alineados a lo largo de la dirección de congelamiento. Esto resulta particularmente atractivo a la hora de desarrollar películas con “caminos” conductores y útiles al transporte de analitos de interés. Un aspecto fundamental y relevante del procedimiento radica en que la estructuración del material puede controlarse variando las condiciones de congelamiento.<sup>3</sup>

La idea general propuesta, y el aspecto más relevante del trabajo, se basan en la utilización de la técnica de congelamiento direccional como herramienta de estructuración de películas eléctricamente conductoras de  $Ti_4O_7$ . De esta manera se espera obtener películas del óxido con doble funcionalidad: eléctrica (dada por la fase cerámica) y de transporte (dada por la presencia de canales estructurados). El trabajo contempla inicialmente la preparación de películas estructuradas por congelamiento direccional de dispersiones acuosas de  $TiO_2$  (comercial u obtenido por hidrólisis y condensación de isopropóxido de titanio<sup>4</sup>) soportadas sobre sustratos de vidrio (cuarzo). Posteriormente, se llevará a cabo la reducción térmica (a  $1050^\circ C$ ) del  $TiO_2$  de la película en una mezcla gaseosa  $H_2/Ar$  (6%  $H_2$ ). Esto permitirá obtener la fase cerámica deseada ( $Ti_4O_7$ ) así como también alcanzar la estabilidad y consolidación estructural dada por el sinterizado del óxido. De acuerdo con los objetivos trazados, se evaluarán el efecto de la velocidad de inmersión en el líquido criogénico, la concentración de las dispersiones utilizadas y la naturaleza del  $TiO_2$  de partida sobre las propiedades eléctricas de las películas preparadas.

## Resultados

El trabajo se encuentra en su etapa preliminar. Se ha comenzado con la evaluación del método de congelamiento direccional sobre la estructuración de  $TiO_2$  comercial (Aeroxide P25, Degussa). El sistema fue sometido a crio-procesamiento por inmersión de un sustrato de vidrio (previamente depositado con una dispersión acuosa de  $TiO_2$  de concentración  $0.105 \text{ g } TiO_2/mL \text{ H}_2O$ ) en  $N_2$  líquido a velocidad controlada ( $5 \text{ mm/min}$ ). En la Figura 1 se observa una imagen SEM de la película obtenida. Los resultados demuestran la capacidad del método criogénico para lograr la estructuración de las NPs de  $TiO_2$  a lo largo de la dirección de congelamiento.

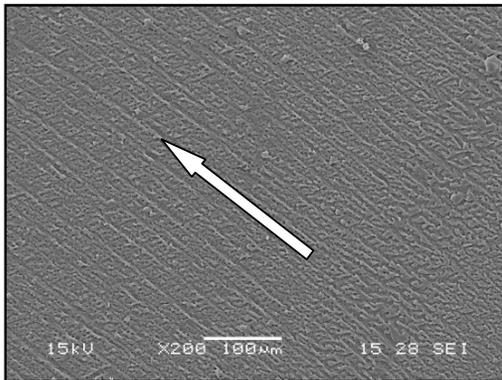


Figura 1: Película estructurada de  $TiO_2$  obtenida por congelamiento direccional. La flecha indica la dirección de congelamiento. Se observa la periodicidad del arreglo obtenido, con una distancia entre canales de aproximadamente  $40 \mu m$ .

El trabajo a desarrollar en el período Julio-Septiembre, contempla la reducción térmica de las películas estructuradas (empleando un horno tubular alimentado con la mezcla  $H_2/Ar$ ) y la caracterización eléctrica de las mismas. Para realizar las medidas eléctricas, se depositarán electrodos de Au sobre la superficie de las películas. Se estudiará la dependencia de la resistencia en función de la temperatura mediante una celda acoplada a un analizador de impedancias. Asimismo, se evaluará la influencia

de la calidad de la atmósfera utilizada durante el tratamiento térmico de sinterizado (aire, H<sub>2</sub>/Ar) sobre la respuesta eléctrica de las películas.

### Referencias

- <sup>1</sup> M. Hojo, K. Okimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009) 08HK06.
- <sup>2</sup> S. Siracusano, V. Baglio, C. D'Urso, V. Antonucci, A. S. Aricó, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 6292.
- <sup>3</sup> M. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer, F. del Monte, *Chem. Mater.* 20 (2008) 634.
- <sup>4</sup> E. C. Muniz, M. S. Góes, J. J. Silva, J. A. Varela, E. Joanni, R. Parra, P. R. Bueno, *Ceram. Int.* 37 (2011) 1017.