



CCADET

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Informe Técnico

Fabricación de películas delgadas de SiO_2 con esferas de SiO_2

José Ocotlán Flores Flores

María Esther Mata Zamora

Roberto Y. Sato Berrú

Junio 2017

Proyecto Interno

Investigación Aplicada

CCADET

Financiamiento interno

Fabricación de películas delgadas de SiO₂ con esferas de SiO₂

José Ocotlán Flores Flores, María Esther Mata Zamora, Roberto Y. Sato Berrú

Grupo de Materiales y Nanotecnología, CCADET-UNAM

Resumen

En este Informe, se presenta la metodología para la fabricación de películas delgadas de dióxido de silicio (SiO₂) con aplicaciones potenciales en cromatografía en capa fina. Las películas delgadas de SiO₂, son de gran importancia, ya que se pueden utilizar para la separación de los componentes químicos en una mezcla en disolución. En el mercado, se ofertan placas o películas de SiO₂ de aproximadamente 200 µm de espesor, depositadas generalmente sobre sustratos de vidrio y/o aluminio. En éste trabajo, se describe detalladamente un proceso para fabricar películas delgadas de dióxido de silicio (SiO₂) amorfo a partir de tetraetoxisilano (TEOS) hidrolizado combinado con esferas submicrométricas de SiO₂ de ~600 nm. Las películas obtenidas presentan un espesor de 3 a 7 micras, es decir, de 28 a 67 veces más delgadas que las películas comerciales. El propósito de incluir esferas del mismo material en la fabricación de las películas favorece la estabilidad mecánica ya que sin este material de refuerzo las películas tienden a fracturarse. Una de las ventajas que tienen estas películas delgadas sobre las películas comerciales, es que se pueden utilizar disoluciones de menor concentración, favoreciendo la separación de los componentes químicos de la mezcla líquida para posteriormente realizar su identificación.

Índice

Resumen	1
Nomenclatura	3
Introducción	4
1 Síntesis del dióxido de silicio (SiO₂)	5
1.1 Reacción de hidrólisis de TEOS en medio ácido	5
1.2 Síntesis de partículas esféricas de SiO ₂ en medio básico	6
1.3 Síntesis del material SiO ₂ con esferas de SiO ₂	7
2 Desarrollo experimental	9
2.1 Preparación de los sustratos (cubreobjetos)	9
2.2 Activación de los sustratos	10
2.3 Preparación de la hidrólisis de TEOS con H ₂ O en medio básico	10
2.4 Fabricación de las películas delgadas de SiO ₂ con esferas de SiO ₂	11
3 Resultados y discusión	12
3.1 Cambio de viscosidad en función del tiempo	12
3.2 Fabricación de películas delgadas de SiO ₂ sin y con esferas de SiO ₂	14
Conclusiones	15
Agradecimientos	15
Referencias bibliográficas	16

Nomenclatura

Símbolo	Significado
<i>BET</i>	<i>Brunauer, Emmet y Teller</i>
H^+	<i>protón</i>
H_2O	<i>agua</i>
NH_4OH	<i>hidróxido de amonio</i>
HNO_3	<i>ácido nítrico</i>
OH^-	<i>grupo hidróxido</i>
SiO_2	<i>óxido de silicio</i>
<i>TEOS</i>	<i>tetraetóxido de silicio</i>

Introducción

La fabricación de películas delgadas de dióxido de silicio (SiO_2) sobre sustratos de vidrio, conocidas ampliamente como *placas cromatográficas*, son de gran importancia para cualquier industria o centro educativo donde se realicen análisis químicos a partir de la separación de los componentes que se encuentren en disolución. En el mercado, se ofertan placas cromatográficas, que consisten en depósitos delgados de sílice o dióxido de silicio de aproximadamente 200 micrómetros de espesor sobre sustratos de vidrio o aluminio. En el Laboratorio del Grupo de Materiales y Nanotecnología, se probaron estas placas para separar una mezcla de un analito a muy baja concentración formado con una molécula de interés biomédico, sin embargo el espesor de la placa hizo que la cantidad de analito se perdiera considerablemente en el volumen de la zona en la que se aplicó una pequeña gota. Así que se pensó en fabricar películas más delgadas de dióxido de silicio.

Las placas cromatográficas, se pueden preparar de manera convencional usando polvo de dióxido de silicio comercial, haciendo una mezcla con un disolvente llamado metacrilato. Cuando se caracterizó el polvo de sílice, se encontró que estaba formado por esferas de este material con una distribución de diámetros muy dispersa, desde 100 nm hasta un micrómetro. Tomando en cuenta esto, se decidió recuperar la experiencia que se tiene en la síntesis de esferas de dióxido de silicio con distribuciones de tamaño más homogéneas (Sato, 2013) y usar como agente aglutinante un sol-gel de dióxido de silicio con elevada área superficial (Flores, 2008). El material combinado de dióxido de silicio amorfo y esferas del mismo material, presenta una muy buena estabilidad mecánica, ya que no se fractura al realizar el secado de las películas. Cuando las películas delgadas se forman por separado, es decir, sólo esferas o sólo material amorfo, se fracturan durante este proceso. Dentro de las ventajas que ofrece éste método, se encuentran la simplicidad del proceso, la pureza y la posibilidad de controlar la microestructura y la homogeneidad. El proceso sol-gel, no es nuevo y todavía se encuentran en discusión los mecanismos involucrados que influyen en la estructura y las propiedades de los materiales. En este reporte, se describen algunas de las reacciones químicas involucradas en la formación de los materiales, es decir, el dióxido de silicio amorfo y las esferas de dióxido de silicio. También, se explica cualitativamente como la viscosidad del medio determina la calidad de las películas formadas por el método de recubrimiento por inmersión (Dip Coating) realizado con un equipo 'Dip Coater KSV NIMA' al que se le actualizó el sistema electrónico en el CCADET (Villavicencio, 2013).

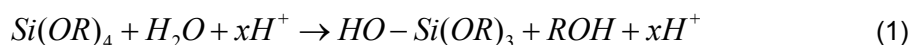
Las películas obtenidas, presentan un espesor de 3 a 7 micras, es decir, de 28 a 67 veces más delgadas que las películas comerciales, por lo que, es factible pensar que las películas fabricadas, se puedan utilizar en la separación de los componentes de una mezcla líquida homogénea, teniendo como ventaja sobre las películas comerciales, el poder aplicarlas en el análisis de disoluciones de concentraciones bajas.

1 Síntesis del dióxido de silicio (SiO₂)

En éste trabajo, se emplea el método sol-gel para realizar las reacciones de *hidrólisis* y *condensación* del el tetraetóxido de silicio o tetraetóxisilano, **TEOS**, con agua catalizando la reacción química con un ácido. El ácido puede ser orgánico o inorgánico, en este caso se usa ácido nítrico concentrado, aplicando agitación mecánica vigorosa para llevar a cabo la reacción de hidrólisis del TEOS y su posterior condensación para formar el dióxido de silicio amorfo. El proceso de síntesis del SiO₂, se describe a continuación.

1.1 Reacción de hidrólisis de TEOS en medio ácido

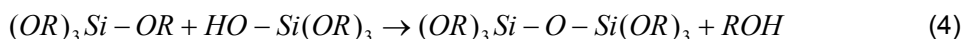
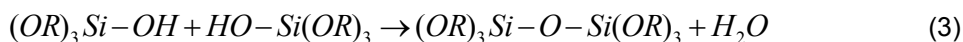
La reacción de *hidrólisis*, que se lleva a cabo entre el precursor alcóxido (TEOS) y el agua ácida, consiste en la sustitución de un grupo alcóxido por un grupo hidróxido en el átomo del silicio (Brinker *et al.*, 1990), con la consecuente formación de un alcohol, etanol en este caso, tal como lo muestra la reacción (1).



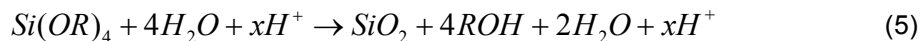
Donde R representa un radical orgánico (si R es un alquilo, OR es un grupo alcóxido) y ROH es un alcohol, xH^+ es el ácido que cataliza la reacción y se regenera durante la reacción. Dependiendo de la cantidad de agua y tipo de catalizador, la hidrólisis puede ser parcial (reacción 1) o completa (donde todos los grupos OR son reemplazados por OH) como lo muestra la reacción (2).



A continuación, dos moléculas parcial o totalmente hidrolizadas del precursor alcóxido, llevan a cabo la reacción de *condensación*, la cual, por definición, libera una pequeña molécula como agua (ecuación 3) o alcohol (ecuación 4) formando entre sí un puente de oxígeno entre dos átomos de silicio.



Ambas reacciones (hidrólisis y condensación) ocurren casi simultáneamente y generalmente, quedan algunos grupos etóxido atrapados en el óxido formado. En general, la reacción global se puede expresar como la ecuación (5):



El óxido de silicio formado resulta ser amorfo, Figura 1a, posee una alta porosidad, lo cual, facilita que un líquido pueda introducirse en él y moverse por capilaridad. El área superficial de éste material obtenido se evalúa por el método BET (Brunauer, Emmet y Teller), y resulta ser de aproximadamente 375 m²/gramo. El valor del área superficial de este material es función de la temperatura (Flores, 2008) tal como se muestra en la gráfica de la Figura 1b, donde se observa el intervalo de temperatura en el que se mantiene el material poroso (200 a 850 °C) y colapsando a los 1000 °C, cuando el material se compacta.

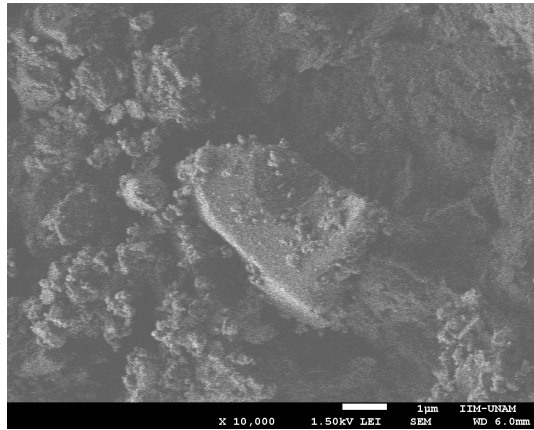


Figura 1a. Óxido de silicio amorfo formado en medio ácido.

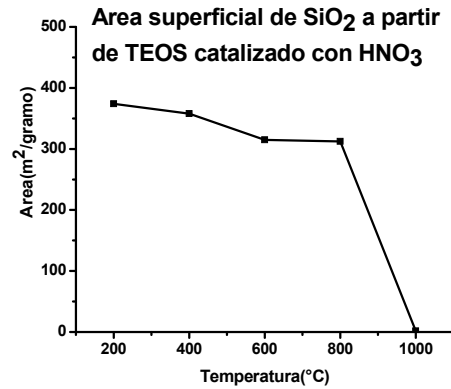


Figura 1b. Variación del área superficial en función de la temperatura de SiO₂ sintetizado en medio ácido.

1.2 Síntesis de partículas esféricas de SiO₂ en medio básico.

La síntesis de partículas submicrométricas de dióxido de silicio (SiO₂) en forma de esfera, se realiza nuevamente, utilizando el método sol-gel pero esta vez en medio básico (Stöber *et. al.*, 1968). En esta síntesis se utilizan como precursores el TEOS, agua (H₂O) e hidróxido de amonio (NH₄OH) como agente catalizador combinado con agitación vigorosa. La mezcla heterogénea entre el TEOS y el H₂O, catalizada por el medio básico, permite llevar a cabo las reacciones de hidrólisis y condensación, con la característica de que, a partir de estas reacciones, se obtienen partículas esféricas de SiO₂, Figura 2a. En la mezcla reacción, también se pueden utilizar diferentes alcoholes (etanol o propanol por ejemplo). La decisión de cual alcohol utilizar o bien la variación de las cantidades molares de agua y TEOS (en función del volumen) como lo muestra la Figura 2b, permiten obtener diferentes tamaños de partículas esféricas (Sato *et. al.*, 2013).

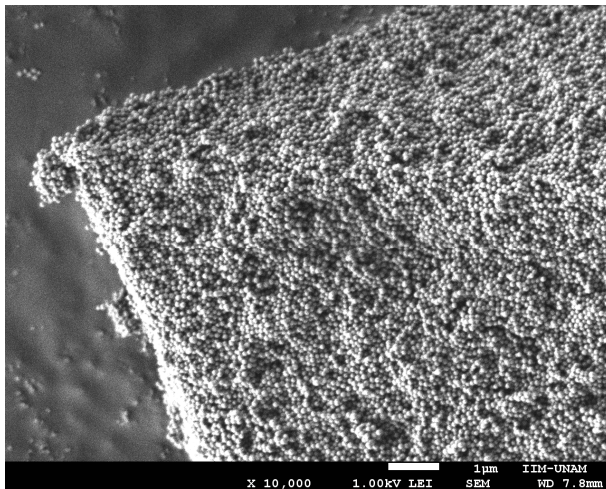


Figura 2a. Formación de esferas de SiO₂ en medio básico.

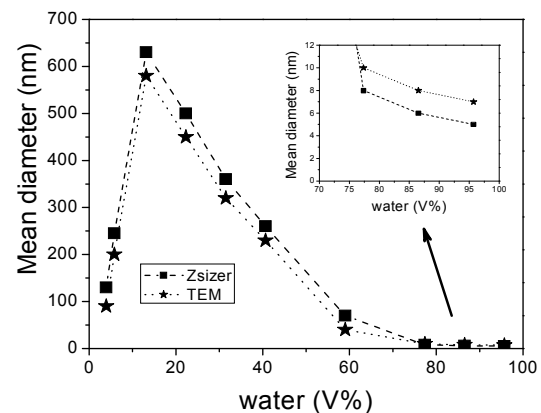
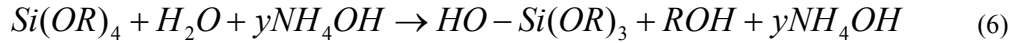
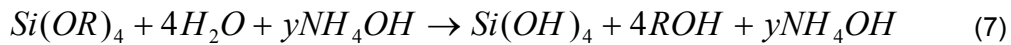


Figura 2b. Variación del tamaño de partícula en función de la relación volumétrica de agua (Sato *et. al.*, 2013).

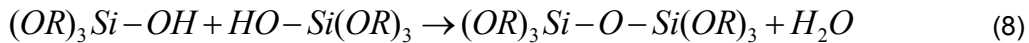
De la misma manera que ocurre en el proceso sol-gel ácido, la reacción de hidrólisis no es completa y quedan grupos etóxido remanentes de los precursores, atrapados en la red tridimensional (Brinker, *et. al.*, 1990). La reacción de condensación que sucede a la hidrólisis, resulta en la obtención del SiO₂, en forma esferas (Figura 3). La secuencia de reacciones en medio básico, se presentan a continuación donde **R**, representa un radical orgánico alquilo (etilo en este caso), **OR** es un grupo alcóxido y **ROH** es el alcohol etanol.



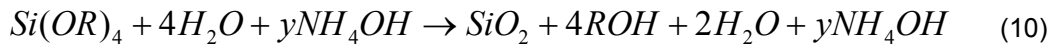
Dependiendo de la cantidad de agua y el catalizador, la hidrólisis puede ser parcial o completa (todos los grupos **OR** son reemplazados por el grupo hidróxido, **-OH**), dando lugar a 4 grupos **-OH** sobre el átomo de silicio, **Si**, y generando cuatro moléculas de alcohol (**4ROH**) así como, la regeneración del catalizador **NH₄OH**, ver ecuación (7).



A continuación, las moléculas parcialmente o totalmente hidrolizadas de TEOS, como ya se ha presentado en el medio ácido, pueden llevar a cabo las reacciones de condensación, las cuales, como se ha descrito anteriormente, liberan una molécula de agua (ecuación (8) o alcohol ecuación (9)) formando entre sí un puente de oxígeno.

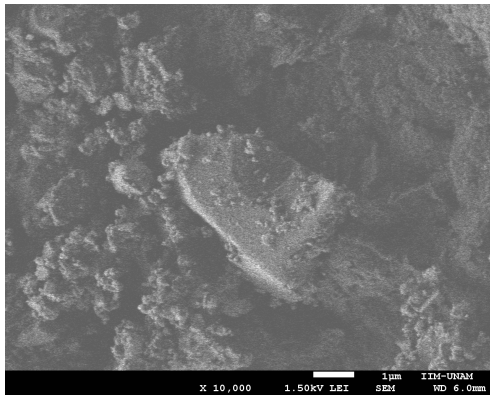


Nuevamente, ambas reacciones, hidrólisis y condensación, ocurren casi simultáneamente y generalmente quedan algunos grupos etóxido residuales atrapados en el óxido formado. En general, la reacción global se puede expresar como la ecuación (10):

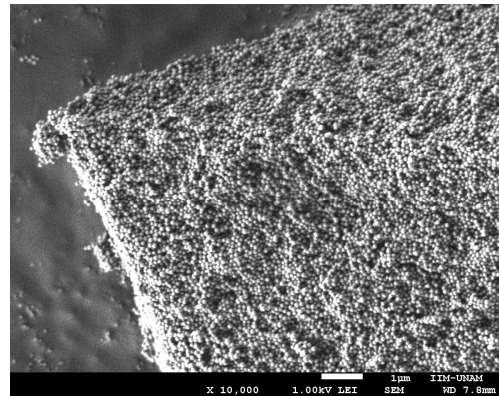


1.3 Síntesis del material SiO₂ con esferas SiO₂

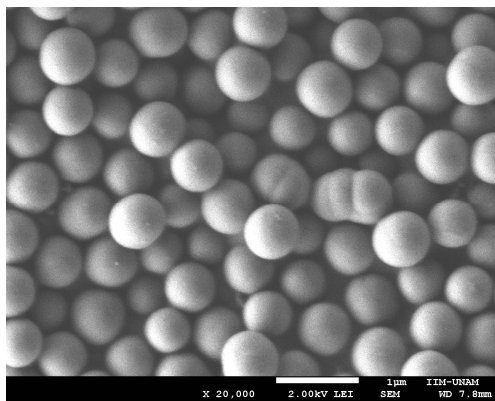
Con el fin de obtener el material híbrido formado con el dióxido de silicio amorfo y las esferas de este mismo material embebidas en el primero, se realiza lo siguiente. Primero, se preparan las esferas de dióxido de silicio y se agregan a la reacción de hidrólisis de TEOS-agua; en ambas superficies se tiene la presencia de una gran cantidad de grupos OH superficiales por lo que ambos materiales, se unen químicamente a través de una reacción de condensación formando un material híbrido, como lo muestra la secuencia de imágenes de microscopia electrónica de barrido en la Figura 3.



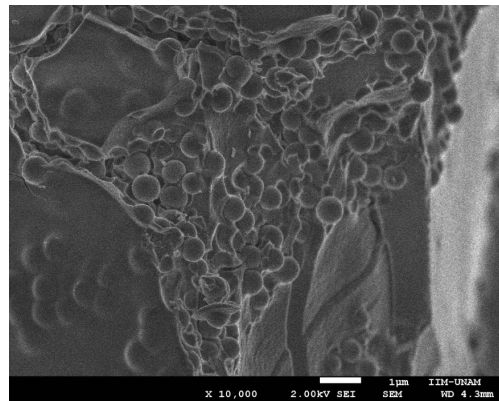
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 3. Micrografías por microscopía electrónica de barrido de: (A) dióxido de silicio amorfo, (B y C) esferas de dióxido de silicio y (D) material híbrido de SiO_2 amorfo y esferas de SiO_2 .

2. Desarrollo experimental

En la Tabla 1, se enlista el equipo, material de laboratorio y sustancias necesario para la fabricación de las películas delgadas de SiO_2 .

Tabla 1. Equipo, material de laboratorio y sustancias

Equipo y material de laboratorio:	Sustancias:
Portaobjetos	Agua desionizada
Cubreobjetos	Agua tridestilada
Soporte para cubreobjetos y portaobjetos	Hidróxido de sodio (NaOH) 0.2M
Pinzas, guantes de latex	Ácido nítrico (HNO_3) al 65% Sigma Aldrich 84378, CAS 7697-37-2
Vaso de precipitados	Tetraetoxisilano, Tetraetóxido de silicio (TEOS) al 99.0%, Sigma-Aldrich 86578, CAS 78-10-4
Pipeta, piseta	Nanoesferas de óxido de silicio (SiO_2) de ~600nm
Parrilla con agitación magnética	Hidróxido de amonio (NH_4OH) 28-30%, Sigma Aldrich 320145, CAS 1336-21-6
Tina ultrasónica	Ultrasonic Cleaner BRANSON 3510 Modelo 3510R-DTH
Pistola de aire	ProHeat Varitemp PH-1200
Reómetro	Anton Para Physica
Desecador	

2.1 Preparación de los sustratos (cubreobjetos)

- 1.- En un vaso de precipitados de 250 ml, adicionar agua y jabón tipo Extran al 5%.
- 2.- Introducir los soportes de vidrio (cubreobjetos) para ser lavados dentro de éste, procurando que no se encimen.
- 3.- Introducir el vaso de precipitado con los soportes acomodados y separados en una tina ultrasónica durante 10 minutos.
- 4.- Al finalizar los 10 minutos de lavado, retirar el vaso de precipitados con los cubreobjetos y enjuagar con agua (destilada-tridestilada) cada uno de los sustratos.
- 5.- Posteriormente, en un vaso de precipitados de 250 ml, adicionar 200 ml de ácido nítrico (HNO_3) al 65% de concentración y colocar los cubreobjetos durante una hora.
- 6.- Al finalizar la hora en baño ácido, enjuagar perfectamente los cubreobjetos con agua desionizada, tomando los soportes con pinzas y guantes de latex. El enjuague, se realiza con una piseta. Además, colocar el agua de los lavados en los recipientes adecuados para su disposición como reactivo de desecho.
- 7.- Colocar los soportes en otro vaso de precipitados limpio que contenga agua desionizada para terminar de enjuagarlos, y colocar el vaso durante 5 minutos en la tina ultrasónica.

2.2 Activación de los sustratos

8.- Inmediatamente después de terminado el baño en la tina ultrasónica, se retira el agua utilizada en este paso y se coloca en el bote destinado para su disposición como residuo químico.

9.- Al vaso de precipitado que contiene los soportes, agregar 200 ml de hidróxido de sodio a una concentración de 0.2 M (NaOH, 0.2M). Los sustratos se dejan activar durante 20 horas.

10.- Finalmente, los sustratos se secan perfectamente usando una pistola de aire. El aspecto de uno de los sustratos limpios se presenta en la Figura 4. El hidróxido de sodio utilizado, se puede reutilizar, o bien, colocarlo en el bote destinado para su disposición como residuo químico.

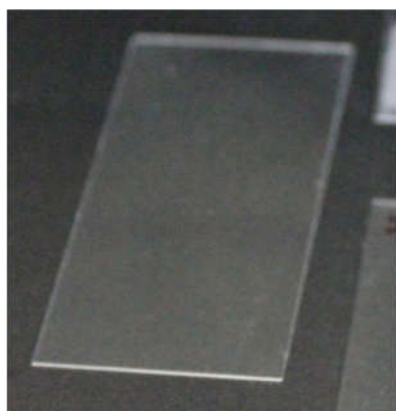


Figura 4. Sustrato después del proceso de limpieza

2.3 Preparación de la hidrólisis de TEOS con H₂O en medio ácido

11.- Para la preparar la disolución de TEOS hidrolizado, emplear 10 ml de Tetraetoxisilano (TEOS), 10 ml de agua desionizada y 0.05 ml de ácido nítrico concentrado. Mezclar los reactivos durante 40 minutos mediante el uso de una parrilla con agitación magnética, hasta obtener una fase incolora (TEOS/agua/HNO₃).

12.- Agregar 0.05 g de esferas submicrométricas de SiO_2 de ~ 600 nm de diámetro para conseguir una suspensión homogénea. (Figura 5).

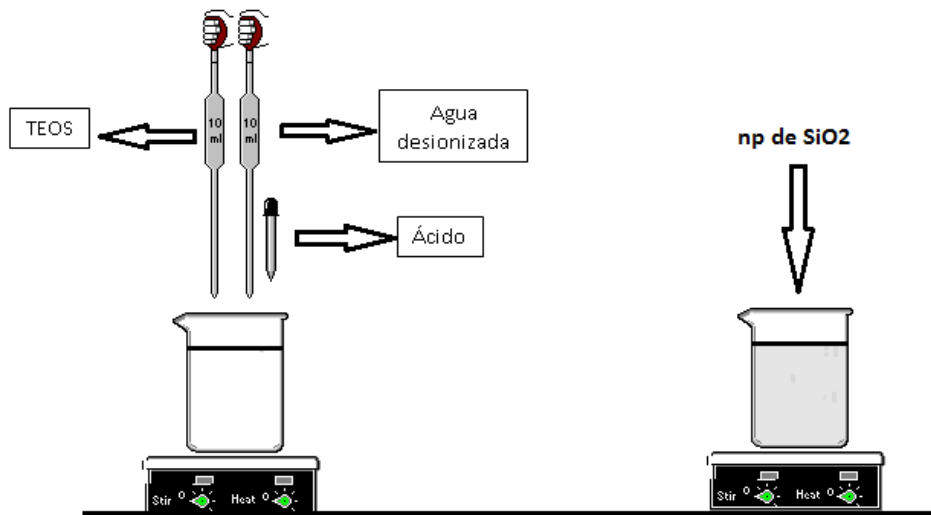


Figura 5. Arreglo experimental para la hidrólisis y mezcla de submicroesferas de SiO_2 de 600 nm

2.4 Fabricación de las películas delgadas de SiO_2 con esferas SiO_2

Las películas de SiO_2 con esferas de ~ 600 nm de SiO_2 , se fabrican a diferentes tiempos de condensación, mediante la técnica de recubrimiento por inmersión (Dip Coating, por su denominación en inglés) Figura 6.

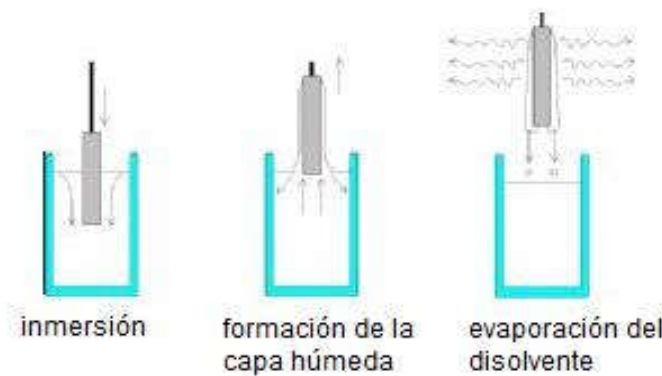


Figura 6. Esquema de proceso de recubrimiento por inmersión

Durante la preparación de las películas se observó que el momento indicado para la preparación de la películas no podía ser arbitrario, sino después de un tiempo específico determinado. Se sabe que después de las reacciones de hidrólisis y condensación, explicadas en el capítulo 1, lo que sigue es la

reacción de gelificación (Flores, 2008). Esta reacción consiste en la formación de una fase continua de óxido de silicio inmersa en otra fase líquida continua (gel) y se manifiesta como un cambio en la viscosidad del medio. Por tanto, fue necesario realizar varios ensayos en los que se midió la variación de la viscosidad en función del tiempo, con y sin esferas de SiO_2 . Así, se determinó que hay un tiempo óptimo para formar las películas antes de que el dióxido de silicio amorfo forme un gel totalmente rígido, punto en los que es imposible formar las películas delgadas.

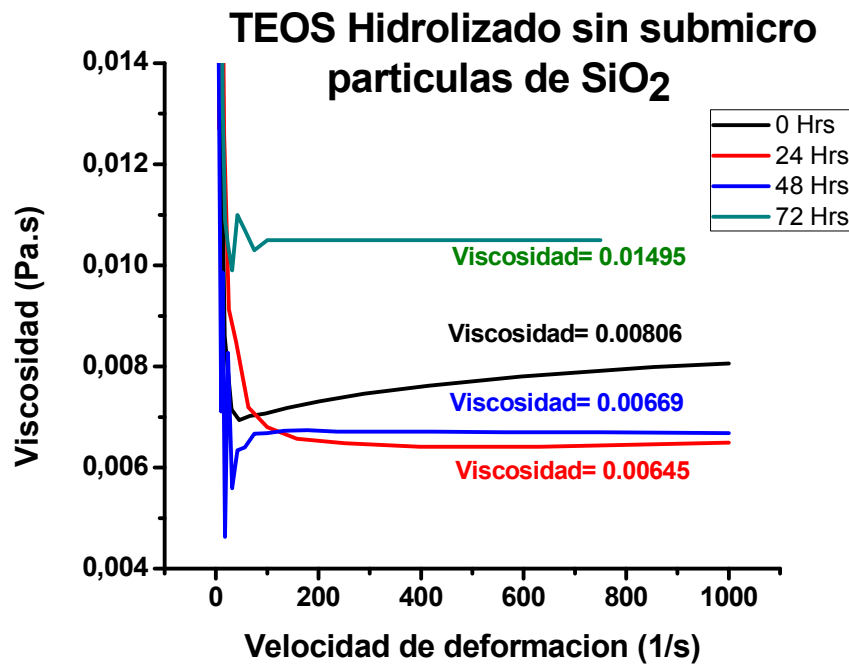
3. Resultados y discusión

3.1 Cambio de viscosidad en función del tiempo

Como se ha mencionado, la mezcla preparada con el dióxido de silicio amorfo y las esferas de SiO_2 , tiene la propiedad de variar su viscosidad en función del tiempo, razón por la cual, la medición de la viscosidad, se realiza mediante un reómetro con la configuración plato-cono, en los dos tipos de muestras, una **con** y **sin** esferas de SiO_2 a 0, 24, 48, 72 y 96 horas de iniciado el proceso de mezcla y condensación, fabricando películas delgadas, en cada uno de estos tiempos.

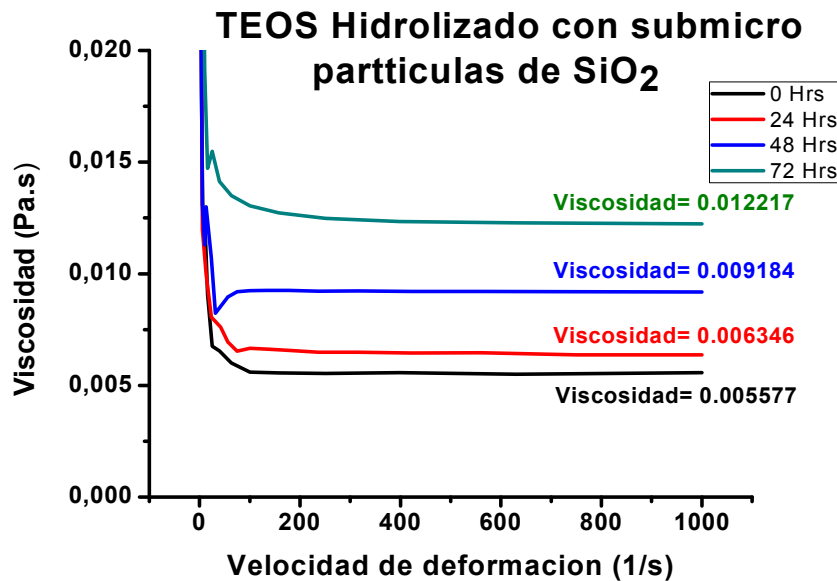
La gráfica de la Figuras 7, muestra una disminución en la viscosidad en el sistema TEOS hidrolizado, durante las primeras 24 horas y posteriormente, se da un aumento hasta la gelificación total, la cual ocurre después de 96 horas. Por otro lado, la gráfica de la Figura 8, muestra el sistema TEOS hidrolizado con esferas de SiO_2 , el cual, aumenta constantemente el valor de su viscosidad hasta gelificación total a 96 horas.

En las Figuras 7 y 8, se presenta la variación de la viscosidad de la mezcla de TEOS hidrolizado **sin** y con esferas de SiO_2 , así como, los valores de viscosidad a los diferentes tiempos de muestreo.



Tiempo (Hr)	Viscosidad (Pa.s)
0	0.00806
24	0.00645
48	0.00669
72	0.01495
100	solidifica

Viscosidad de TEOS hidrolizado **sin** esferas de SiO_2 .



Tiempo (Hr)	Viscosidad (Pa.s)
0	0.005577
24	0.006346
48	0.009184
72	0.012217
100	solidifica

Viscosidad de TEOS hidrolizado **con** esferas de SiO_2 .

Figuras 7 y 8. Variación de la viscosidad de la mezcla de TEOS hidrolizado **sin** y **con** submicropartículas esféricas de SiO_2 .

3.2 Fabricación de películas delgadas de SiO₂ sin y con esferas de SiO₂.

En la siguiente serie de imágenes, se muestran las películas obtenidas **sin** y **con** esferas de SiO₂ en función del tiempo de gelificación por el método de recubrimiento por inmersión (Figura 9). Se observa que las películas **con** esferas de SiO₂, presentan una muy buena homogeneidad y que ésta mejora cuando se alcanza una viscosidad alta, próxima al punto de gelificación (96 horas aproximadamente). Además, fue posible medir el escalón/espesor formado en la película obtenida mediante la técnica de perfilometría, los resultados se presentan en la Tabla 2.



Figura 9. Sustrato de referencia, películas de TEOS hidrolizado SIN y CON esferas de SiO₂, hechas a 24, 48, 72 y 96 horas de haber preparado las mezclas

Tabla 2. Espesores de las películas sobre los sustratos de vidrio

Tiempo de gelificación (Horas)	Escalón (μm) TEOS/ SIN esferas de SiO ₂	Escalón (μm) TEOS/ CON esferas de SiO ₂
24	-	0.4 - 2.5
48	-	0.2 - 2.3
72	~0.6	2.8
96	-	~3.4 - 3.7
96	-	~6.2 - 7.4
96	-	~4.1 - 3.3

Como se observa en la Tabla 1, los espesores obtenidos para las mejores películas varían entre 3 y 7 micrometros. Dichos espesores son entre 28 a 67 veces más delgados que los de una película cromatográfica comercial. Finalmente en la Figura 10 se presenta un depósito realizado por la técnica de serigrafía, utilizando las mejores condiciones obtenidas del depósito por el método de recubrimiento por inmersión (Dip Coating). Esta técnica alternativa permite delimitar áreas localizadas en vez de un recubrimiento continuo, además de lograr espesores mayores, si esto fuera de interés.



Figura 10. Depósito por serigrafía, 96 horas con esferas de SiO_2 .

Conclusiones

Las películas fabricadas a base del TEOS hidrolizado con esferas de SiO_2 después de gelificar aproximadamente 96 horas, son más uniformes, densas y compactas con respecto a las placas formadas sin esferas de SiO_2 .

De acuerdo a los resultados obtenidos por la técnica de perfilometría, las películas poseen un espesor de entre 2 y 10 micrómetros.

Con respecto a los resultados de viscosidad, se puede decir que el valor de éste parámetro, está en función del tiempo de gelificación y es un factor muy importante a considerar al momento de la fabricación de las películas, ya que, el aspecto y espesor final de las películas depende en gran medida del tiempo de gelificación.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dra. M. Soledad Córdova Aguilar del Grupo de Ingeniería de Procesos por las mediciones de la viscosidad de las reacciones Sol-Gel. También al estudiante Ricardo Guillermo Torres Ramírez (EPN-6 UNAM) del programa 'Jóvenes hacia la investigación'.

Referencias bibliográficas

Brinker C. J., Scherer G. W., (1990) *SOL-GEL SCIENCE: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc., USA.

Flores Flores J. O. (2008) *Obtención de sonogel de SiO₂ en ausencia de catalizadores*, Tesis de doctorado, UNAM, México.

Sato-Berrú R., Saniger J. M., Flores-Flores J. O., Sánchez-Espíndola M. E. (2013), Simple method for the controlled grow of SiO₂ spheres, *Journal of Materials Science and Engineering A& B*, **3** (4), 237-242.

Stöber W., Fink A. Bohn E. (1968) Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1) 62-69.

Villavicencio, J. A., Valera B., Mata-Zamora M.E. (2013) Sistema electrónico para la actualización de un Dip Coater. En: Universidad Autónoma de Campeche, **Memorias del 1er Congreso Iberoamericano de Instrumentación y ciencias Aplicadas CIICA y SOMI XXVIII Congreso de Instrumentación, 28 al 31 de octubre 2013, Sn. Francisco de Campeche**, Campeche México, No. 157_extenso, 1-8.