



## Síntesis de películas de ZnO:Ag obtenidas mediante sol-gel cristalizadas con infrarrojo

González Penguelly Brenely<sup>1</sup>, Morales Ramírez Ángel de Jesús<sup>1</sup>, Rodríguez Rosales Miriam Guadalupe<sup>2</sup>, Sánchez Méndez Miguel<sup>1</sup>, Marín Flores Citlali Alejandra<sup>1</sup>, García Hernández Margarita<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional- CIITEC Departamento de Materiales, Cerrada de CECATI S/N, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02250. México.

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional- ENCB Departamento de Ingeniería de Sistemas Ambientales, Av. Wilfrido Massieu S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07738. México.

<sup>3</sup>Instituto Tecnológico de Ciudad Madero ITCM Departamento de Ingeniería Química, Av. Primero de Mayo 1610, Los Mangos, Cd Madero, C.P. 89460, Tamaulipas, México.

\*Autor para correspondencia: bgonzalezp1002@alumno.ipn.mx

### Recibido:

23/Mayo/2016

### Aceptado:

10/Julio/2016

### Palabras clave

Óxido de zinc, sol-gel, infrarrojo

### Keywords

Zinc oxide, sol-gel, infrared

### RESUMEN

Se realizó la síntesis de películas de óxido de zinc dopado con plata mediante el método sol-gel y la técnica de inmersión (dip-coating). Este trabajo demuestra que la aplicación de radiación infrarroja puede sustituir a un tratamiento térmico en horno convencional, en el proceso de cristalización de películas delgadas de ZnO dopadas con Ag a diferentes tiempos y concentraciones del elemento dopante. Se optimizó la síntesis hasta un pH de 10.5 adicionando hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH), para evitar la precipitación de la plata. Se utilizó espectroscopia infrarroja (FT-IR) para determinar los enlaces presentes en la película y difracción de rayos X (DRX) para definir la estructura cristalina de la misma, obteniéndose el enlace Zn-O y ZnO en la fase hexagonal respectivamente. Se logró establecer que en todos los tiempos de prueba y de concentraciones del dopante, los tamaños de cristalito fueron menores a 25 μm, con lo que estas películas podrán emplearse como recubrimientos antibacteriales.

### ABSTRACT

The synthesis of silver doped zinc oxide was obtained by sol-gel method and dip-coating technique. This work demonstrates that it is possible to change a heat treatment in a conventional furnace with the application of infrared radiation, in the crystallization process of Ag doped ZnO thin films with several exposition times and dopant element concentrations. The synthesis was optimized with the addition of ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH) to modify the pH to 10.5, in order to prevent the silver precipitation. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was used in order to determine the bonds present in the film and X-ray diffraction (XRD) to identify the crystalline structure of it, it was obtained the Zn-O bond and the hexagonal phase of ZnO, respectively. The crystallite sizes were less than 25 μm for every test time and all dopant concentrations and for this reason the films can be used as antibacterial coatings.

## Introducción

El campo de aplicación de películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) ha crecido considerablemente en los últimos años, actualmente estas son utilizadas en celdas solares (Deng et al. 2016), materiales luminiscentes (Khan et al. 2016), purificación de agua (Colmenares et al. 2015) y en recubrimientos antibacteriales (Kääriäinen et al. 2013). Sin embargo, estas propiedades se le deben conferir al material en el momento de la fabricación de la película, lo cual implica un problema para materiales ya instalados, debido a que los recubrimientos de ZnO requieren un tratamiento en un horno convencional. El tratamiento en horno convencional requiere varias etapas de manipulación, restricción en el tamaño del sustrato y gran gasto energético. Por lo que, en este trabajo, se propone el uso de una energía alterna como la infrarroja para la estructuración de la película, permitiendo aplicarlo en cualquier superficie in-situ en una sola etapa de manipulación y con un ahorro energético considerable. El ahorro energético se debe que se reduce el tiempo de tratamiento térmico de entre 2 y 3 horas (Znaidi 2010) a sólo 15 minutos con el uso de la lámpara infrarroja.

Es posible obtener ZnO mediante diversos métodos de síntesis como: precipitación (Amornpitoksuk et al. 2012), hidrotermal (Bao et al. 2016), spray-pirólisis (Lmai et al. 2016) y sol-gel (Chebil et al. 2016). El método sol-gel ha sido ampliamente estudiado debido a que requiere bajas temperaturas de proceso y permite obtener recubrimientos con alta pureza y homogeneidad (Marini et al. 2007). Una característica importante del método sol-gel es que permite la incorporación de iones dopantes a la estructura, con lo que se le confieren nuevas propiedades al material. En el caso del presente se adicionó plata al sistema, ya que es un ion difícil de incorporar en los sistemas debido a que tiende a desestabilizar los soles y precipitar. Adicionalmente existen varias técnicas para depositar los recubrimientos, tales como técnica de centrifugación (spin coating) (Kumar et al. 2014), spray coating (Vidor et al. 2016) y técnica de inmersión (dip-coating) (Muthukrishnan et al. 2016), prefiriéndose esta última debido a que permite obtener el recubrimiento por ambos lados en un solo paso.

## Metodología

### Síntesis del sol de ZnO:Ag

Los soles se prepararon mediante la disolución de acetato de zinc dihidratado  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$  en isopropanol (Zn 9.0 M) y agua destilada (61 M),

posteriormente se adicionó hidróxido de amonio para modificar el pH hasta 10.5. La solución fue agitada a 30°C por 5 minutos y se adiciona la monoetanoamina (MEA 8.8 M) como agente estabilizador. Como agente dopante se utilizó acetato de plata disuelto en una pequeña cantidad de agua destilada, el cual se agrega a la solución principal gota a gota para evitar la precipitación. Las concentraciones molares de plata utilizadas fueron 1, 3 y 5%. La urea (1M) fue adicionada para aumentar la energía durante la combustión, además se utilizaron los agentes reológicos dietilenglicol (5 M) y Pluronic F127 (0.000019 M) para modificar la viscosidad e incrementar el espesor. El sol obtenido se agita durante 30 minutos y se filtra con un Milipore de 45  $\mu m$ .

### Elaboración de las películas mediante dip-coating

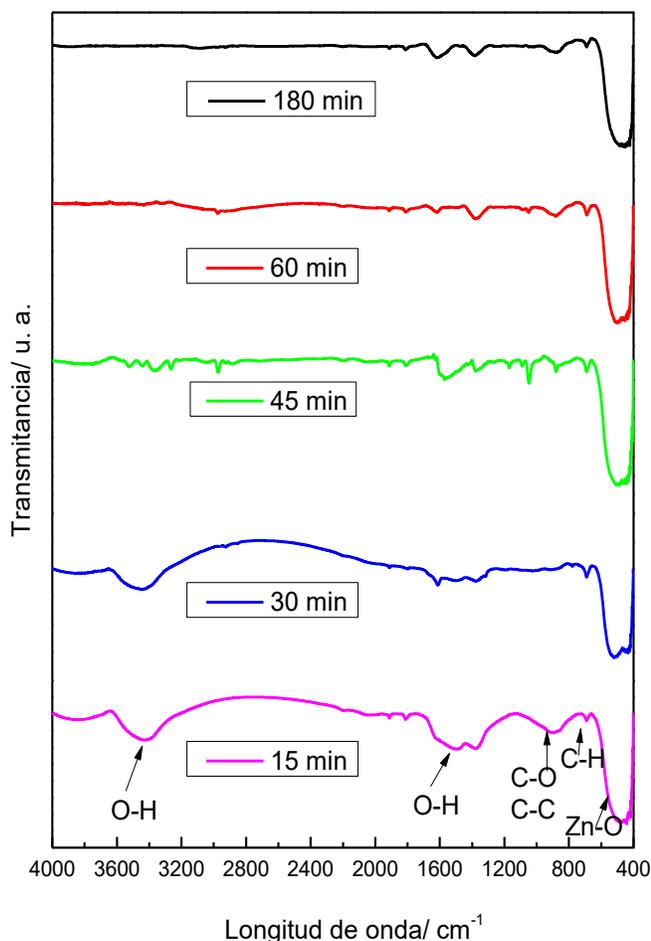
El sol obtenido se deposita sobre sustratos de vidrio Corning, previamente lavados con agua destilada y metanol en un baño ultrasónico, mediante el método de inmersión (dip-coating) a una velocidad controlada de 3  $mms^{-1}$ . Con el objetivo de aumentar el espesor, el proceso de depositación se repite 3 veces.

Una vez formadas las películas se expusieron a radiación infrarroja durante 15, 30, 45, 60 y 180 minutos para evaporar solventes y promover la cristalización.

## Resultados y discusión

### Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

La cristalización de los polvos fue examinada mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR Perkin Elmer Spectrum 65) en un intervalo de 4000 a 400  $cm^{-1}$ , dado que estos fueron obtenidos del mismo sol que las películas, los resultados son equiparables. Las muestras fueron analizadas utilizando la técnica de empastillado con bromuro de potasio (KBr). En la figura 1 se observa que la banda correspondiente al enlace Zn-O ( $\nu$ ) aparece a 450  $cm^{-1}$  a partir de 15 minutos. Las bandas producidas por los materiales orgánicos residuales aparecen a 680  $cm^{-1}$  para el enlace C-H ( $\nu$ ), mientras que entre 1150 y 1100  $cm^{-1}$  para los enlaces C-C ( $\nu$ ) y C-O ( $s$ ). Finalmente, a 3400  $cm^{-1}$  esta presenta la banda correspondiente al O-H ( $\nu$ ) debido a la hidratación de las pastillas. Es importante destacar que, a partir de 45 minutos de tratamiento, prácticamente desaparecen todos los residuos orgánicos y que en ningún caso se observan compuestos de plata. Estos resultados son similares a los obtenidos en investigaciones previas (Ma and Zhang 2009; Liu and Kim 2012).



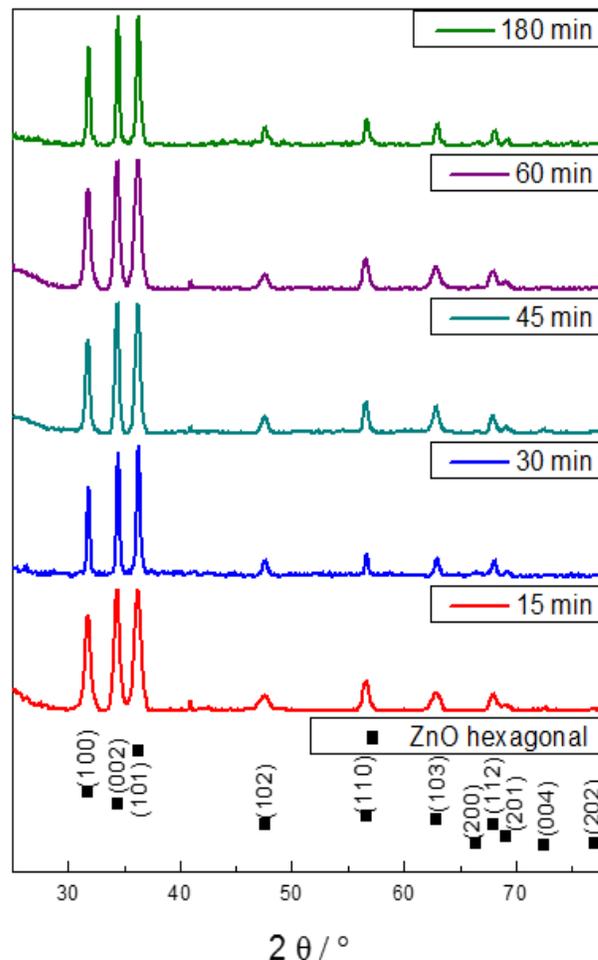
**Figura 1.** Espectro infrarrojo del polvo de ZnO:Ag 5 % tratado térmicamente con lámpara infrarroja durante 15, 30, 45, 60 y 180 minutos.

### Difracción de rayos X (DRX)

Una vez que la presencia del enlace Zn-O fue confirmado, se procedió a analizar las películas mediante difracción de rayos X (X'Pert Pro PANalytical) usando una radiación Cu K $\alpha$  (1.5418 Å).

### Estructura

En la figura 2 se observan las señales características del ZnO en la fase hexagonal (Carta 00-036-1451) concordando con los resultados obtenidos por Al-Gaashani et al. 2013. Por otro lado, se logra notar que la cristalización ocurre desde los 15 minutos de exposición, y que no existe un cambio sustancioso en la cristalinidad del material al incrementar el tiempo.

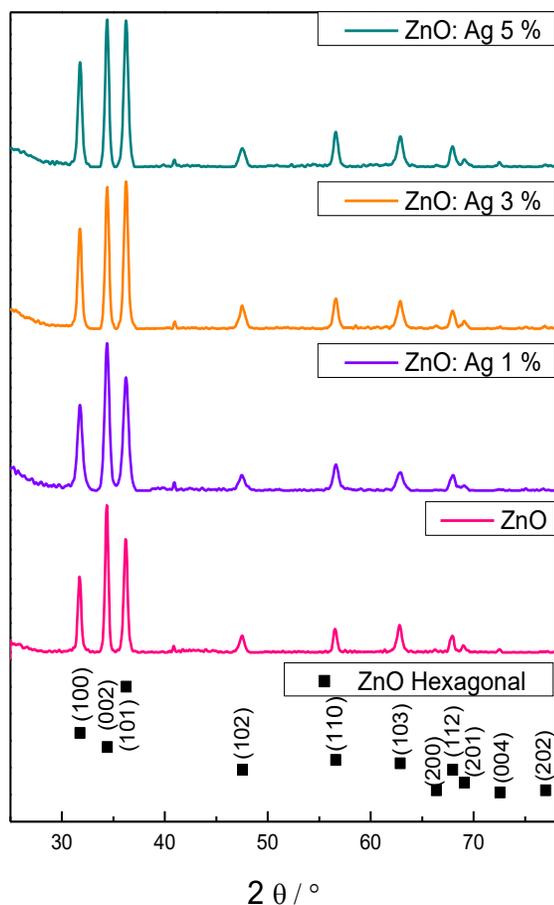


**Figura 2.** Difractograma de la película de ZnO:Ag 5 % tratada térmicamente con lámpara infrarroja durante 15, 30, 45, 60 y 180 minutos.

En la figura 3, se observan nuevamente el ZnO en la fase hexagonal para los distintos porcentajes de dopaje (0, 1, 3 y 5% molar) y la adición del ion dopante no cambia la estructuración del material.

### Tamaño de cristallita

Se calculó el tamaño de cristallita mediante la ecuación de Scherrer  $D=0.9\lambda/\beta\cos\theta$ , donde D es el tamaño promedio de cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\theta$  es el ángulo de Bragg y  $\beta$  es el ancho medio del pico de la muestra experimental. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1, apreciándose tamaños de cristallita menores de 25 nm en todos los casos.



**Figura 3.** Difractograma de la película de ZnO:Ag al 0, 1, 3 y 5 % molar y tratada térmicamente con lámpara infrarroja durante 45 minutos.

**Tabla 1.** Tamaño de cristallita obtenido de acuerdo al tiempo de exposición a IR y a la concentración del dopante.

ZnO:Ag		ZnO: XAg	
Tiempo (min)	Tamaño de cristallita (nm)	Ag % molar	Tamaño de cristallita (nm)
15	16	0	23
30	24	1	17
45	20	3	19
60	17	5	20
180	24		

## Conclusiones

Se logró sintetizar películas delgadas de ZnO:Ag mediante el método sol-gel y la técnica de inmersión (dip-coating). La cristalización mediante energía infrarroja se llevó a cabo a partir de 15 minutos y en 45 minutos quedaron prácticamente libres de materiales orgánicos. El ZnO cristaliza en fase hexagonal y el tamaño de cristallita es menor a 25 nm en todos los casos. Estas películas delgadas tienen aplicación como recubrimientos antibacteriales en superficies in-situ.

## Agradecimientos

Al Instituto Politécnico Nacional (IPN), principalmente al Centro de Investigación e Innovación Tecnológica (CIITEC).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado.

Al Dr. Ángel Morales, a la Dra. Miriam Rodríguez y al Dr. José Andraca por el apoyo para la realización de esta investigación.

## Referencias

Al-Gaashani R., Radiman S., Daud A.R., Tabet N., Al-Douri Y. (2013). XPS and Optical Studies of Different Morphologies of ZnO Nanostructures Prepared by Microwave Methods. *Ceram. Int.*, 39: 2283–2292.

Amornpitoksuk P., Suwanboon S., Sangkanu S., Sukhoom A., Muensit N. (2012). Morphology, Photocatalytic and Antibacterial Activities of Radial Spherical ZnO Nanorods Controlled with a Diblock Copolymer. *Superlattices Microstruct.*, 51: 103–113.

Bao Y., Wang C., and Ma J. (2016). A Two-Step Hydrothermal Route for Synthesis Hollow Urchin-like ZnO Microspheres. *Ceram. Int.*, 42: 10289–10296.

Chebil W., Boukadhaba M. A., and Fouzri A. (2016). Superlattices Microstruct., Epitaxial Growth of ZnO on Quartz Substrate by Sol-Gel Spin-Coating Method. *Superlattices and Microstructures*, 95: 48–55.

Colmenares J.C., Kuna E., Jakubiak S., Michalski J., Kurzydowski K. (2015). Polypropylene Nonwoven Filter with Nanosized ZnO Rods: Promising Hybrid Photocatalyst for Water Purification. *Appl. Catal., B.*, 170-171: 273–282.

Deng J., Wang M., Zhang P., Ye W. (2016). Preparing ZnO Nanowires in Mesoporous TiO<sub>2</sub> Photoanode by an in-situ Hydrothermal Growth for Enhanced Light-Trapping



in Quantum Dots-Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta* 200: 12–20.

Kääriäinen M.-L., Weiss C.K., Ritz S., Pütz S., Cameron D.C., Mailänder V., Landfester K. (2013). Zinc Release from Atomic Layer Deposited Zinc Oxide Thin Films and Its Antibacterial Effect on Escherichia Coli. *Appl. Surf. Sci.* 287: 375–380.

Khan R., Uthirakumar P., Bae K.-B., Leem S.-J., Lee I.-H. (2016). Localized Surface Plasmon Enhanced Photoluminescence of ZnO Nanosheets by Au Nanoparticles. *Mater. Lett.*, 163: 8–11.

Kumar V., Kumar V., Som S., Yousif A., Singh N., Ntwaeaborwa O. M., Kapoor A., Swart H. C. (2014). Effect of Annealing on the Structural, Morphological and Photoluminescence Properties of ZnO Thin Films.

Prepared by Spin Coating. *J. Colloid Interface Sci.* ,428: 8–15.

Liu Y. and Kim H.I. (2012). Characterization and Antibacterial Properties of Genipin-Crosslinked Chitosan/poly(ethylene glycol)/ZnO/Ag Nanocomposites. *Carbohydr. Polym.*, 89: 111–116.

Lmai F., Moubah R., El Amiri A., Abid Y., Soumahoro I., Hassanain N., Colis S., Schmerber G., Dinia A., Lassri H. (2016). Spin Wave Study and Optical Properties in Fe-Doped ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique. *Opt. Mater.*, 57: 28–33.

Ma X.Y., and Zhang W.D. (2009). Effects of Flower-like ZnO Nanowhiskers on the Mechanical, Thermal and Antibacterial Properties of Waterborne Polyurethane. *Polym. Degrad. Stab.*, 94: 1103–1109.

Marini M., Bondi M., Iseppi R., Toselli M., Pilati F. (2007). Preparation and Antibacterial Activity of Hybrid Materials Containing Quaternary Ammonium Salts via Sol-Gel Process. *Eur. Polym. J.*, 43: 3621–3628.

Muthukrishnan K., Vanaraja M., Boomadevi S., Karn Rakesh K. S., Vijay S., Pramod K. S., Pandiyan K. (2016) Studies on Acetone Sensing Characteristics of ZnO Thin Film Prepared by Sol-gel Dip Coating. *J. Alloys Compd.*, 673: 138–143.

Vidor, F.F., Meyers T. Wirth G.I., Hilleringmann U. (2016). ZnO Nanoparticle Thin-Film Transistors on Flexible Substrate Using Spray-Coating Technique. *Microelectron. Eng.*, 159: 155–158.

Znaidi L. (2010). Sol-Gel-Deposited ZnO Thin Films: A Review. *Mater. Sci. Eng. B*, 174: 18–30.