



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FILMS HÍBRIDOS MESOPOROSOS MULTIFUNCIONALES

Paula C. Angelomé

Director: Dr. Galo J. A. A. Soler Illia

UNIDAD DE ACTIVIDAD QUÍMICA – CENTRO ATÓMICO CONSTITUYENTES
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA

Av. Gral Paz 1499 (B1650KNA) San Martín, Buenos Aires, Argentina

Email: angelome@cnea.gov.ar

Resumen

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron films híbridos mesoporosos bifuncionales. En primer lugar se obtuvieron óxidos híbridos mesoporosos mixtos monofuncionales por co-condensación de $R-Si(OEt)_3$ y un cloruro del metal de transición (Ti o Zr), en presencia de un surfactante (que actúa como formador de poros). En un segundo paso se incorporó una nueva función orgánica (R') por complejación superficial, utilizando moléculas que contienen un grupo que se ancla específicamente al metal de transición (fosfato, carboxilato) y una función de interés (cadenas alquílicas, anillos aromáticos, sulfonatos)

Se optimizaron las condiciones de síntesis, se estudió la influencia de la temperatura en la descomposición de la función unida a Si, las condiciones óptimas para la eliminación del agente moldeante y para la incorporación de la segunda función.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MESOPOROUS MULTIFUNCTIONAL HYBRID FILMS

Abstract

In this work, bifunctional mesoporous hybrid thin films have been produced. In a first step, mesoporous mixed oxides bearing one organic function have been obtained by co-condensation of $R-Si(OEt)_3$ and a transition metal (Ti or Zr) chloride, in the presence of a surfactant (which acts as a pore template). In a second step, a second function (R') was added by complexation to the transition metal. A molecule containing both an anchor (phosphate, carboxylate) and a group of interest (alkyl chain, aromatic rings, sulfonates) was used.

The synthesis conditions have been optimized, the influence of temperature in the decomposition of the R function was studied, and the optimal conditions in order to eliminate the structure directing agent and in order to incorporate the R' function were developed.



INTRODUCCIÓN

Los óxidos mesoestructurados son materiales con arreglos ordenados de poros monodispersos (diámetro en el orden de los 2 a 15 nm), con gran área específica (200-1000 m²/g). Estos materiales se sintetizan combinando el proceso sol-gel (polimerización inorgánica de un precursor metálico, que actúa como monómero) con el autoensamblado de surfactantes, que actúan como agentes moldeantes de los poros. Los primeros estudios sobre este tipo de compuestos se hicieron en el año 1992 [1], en óxido de silicio. El método fue mejorado y se adaptó luego a óxidos de metales de transición (OMT) y óxidos mixtos. Actualmente existen una gran cantidad de protocolos sintéticos que permiten obtener este tipo de materiales como xerogeles, aerogeles, fibras y films delgados con una gran variedad de arreglos de poros (2D- o 3D- hexagonal, cúbico) y paredes amorfas o nanocristalinas [2]. Su gran área específica los convierte en materiales muy interesantes desde el punto de vista de las posibles aplicaciones (sensores, cromatografía, catálisis, etc)

Un paso más allá es la incorporación de moléculas orgánicas en el esqueleto inorgánico de los óxidos, dando lugar a materiales mesoporosos con esqueleto híbrido orgánico - inorgánico. De esta manera, se obtienen compuestos con funciones químicas ubicadas precisamente en cavidades accesibles de tamaño y ordenamiento controlados. En los últimos años, se han preparado una gran cantidad de compuestos, principalmente polvos de sílice con funciones orgánicas incluidas en la matriz o adheridas a la superficie [3] En lo que se refiere a los OMT, existen muchos menos ejemplos en la literatura [4], a pesar de que este tipo de materiales presenta propiedades diferenciales respecto de la sílice. Por ejemplo, las propiedades electrónicas de los OMT pueden ser moduladas por la interacción con moléculas orgánicas adheridas a su superficie, aumentando el espectro de posibles aplicaciones (por ejemplo, materiales magnéticos, optoelectrónicos y fotovoltaicos)

Los óxidos híbridos mesoporosos se sintetizan principalmente por dos vías: funcionalización post síntesis y co-condensación. En el primer caso, una vez obtenido el material mesoporoso y eliminado el agente moldeante, se lo expone a una solución conteniendo la molécula a adsorber, que se incorpora por unión química a la superficie. En la co-condensación, en cambio, la molécula orgánica está unida al precursor y forma parte del material desde el comienzo de la síntesis.

En este trabajo se presenta, una estrategia sintética para obtener óxidos mesoporosos mixtos (Ti/Si o Zr/Si) bifuncionales, mediante la combinación de las dos técnicas descriptas anteriormente. La estrategia utilizada fue de dos pasos: en el primero, se obtuvo el óxido mixto monofuncional por co-condensación de R-Si(OR'')₃ y un cloruro de metal de transición (Ti o Zr). El segundo paso implicó la postfuncionalización. Es importante destacar que, si bien en este trabajo se eligió soportar los materiales como films delgados (soporte ideal para una posible fabricación de dispositivos), es posible utilizar los mismos procedimientos para obtener xerogeles y aerogeles híbridos mesoporosos.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las soluciones iniciales se prepararon por disolución de MCl₄ (M = Ti o Zr) y R-Si(OR'')₃ (R= fenilo, 3-aminopropilo, 3-mercaptopropilo y butironitrilo; R''=metilo o etilo) en



etanol, usando Pluronic F127 [(EO)₁₀₆(PO)₇₀(EO)₁₀₆ (EO=OCH₂CH₂; PO=OCH(CH₃)CH₂)] o Brij 58 [(EO)₂₀C₁₆H₃₃] como agentes formadores de poros, y agua. Las concentraciones finales en solución fueron M:silano:molde:H₂O:EtOH= 1-x:x:0.005:h:40 (0.05 ≤ x ≤ 0.2 ; h=10 para M=Ti y h=20 para M=Zr) Las especies M(IV) y el H⁺ liberado por la disolución de los precursores metálicos controlan la hidrólisis del Si (IV) y la condensación del metal, parámetros críticos para lograr una buena interdispersión del sistema oxidico.

Los films –transparentes y uniformes– fueron preparados por *dip coating* sobre vidrio o silicio, siguiendo el procedimiento de Autoensamblado Inducido por Evaporación [5] Durante la deposición se controlaron la temperatura y la humedad relativa del ambiente, además de la velocidad de deposición.

Una vez preparados, los films fueron sometidos a una serie de tratamientos de estabilización (24hs a 50% de Humedad Relativa, 24hs a 60°C y 24hs a 130°C), para consolidar su estructura y aumentar el entrecruzamiento de la red inorgánica. Luego, se eliminó el surfactante por calcinación en horno tubular en atmósfera de aire o mediante una extracción durante tiempo variable con etanol acidificado o agua. En este último caso, los films fueron sometidos a un tratamiento térmico adicional (2 horas a 200°C) antes de la extracción para que la estructura no resultara dañada durante el proceso.

La estructura del arreglo de poros se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión (depositando el film raspado sobre grillas de Cu cubiertas con carbón y midiendo en un equipo Philips EM 301 operado a 65 kV o Philips CM 200 Super Twin operado a 200kV) y 2D-SAXS (LNLS, Campinas, SP, Brasil). Las medidas de EDS se realizaron en el microscopio TEM CM200 o en un microscopio electrónico de barrido Philips, ambos equipados con detectores EDAX[®].

Las moléculas elegidas como funcionalizantes, que deben contar con un grupo capaz de complejar superficialmente al metal de transición y con un grupo de interés, fueron: dihexadecilfosfato (DHDP), monododecilfosfato (MDP) y TIRON.

La incorporación de funciones se realizó por inmersión del film (ya calcinado o extraído) en soluciones 0.01M permanentemente agitadas de la molécula de interés. El tiempo de inmersión se varió entre 5 minutos y varios días. En todos los casos, una vez finalizada la inmersión el film fue enjuagado cuidadosamente y se monitoreó la incorporación de la función mediante FTIR (en un equipo NICOLET Magna 560, por transmisión en films soportados sobre Si).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.-Estructura del óxido

Al tratarse de óxidos híbridos mixtos, y dado que las velocidades de condensación e hidrólisis de los metales de transición y del silicio son diferentes, es importante lograr compatibilizarlas para obtener fases homogéneas (sin dominios de cada uno de los componentes por separado). En un trabajo previo [6] se había reportado la preparación de sistemas mixtos no híbridos sin segregación, por lo que en este trabajo se tomaron como base las proporciones Si/(M+Si) reportadas allí: entre 0.05 y 0.2. En todos los casos, se obtuvieron fases homogéneas, comprobado por espectroscopia FTIR (ausencia de señales correspondientes a Si-O-Si en la zona de 1000-1200cm⁻¹) y microscopía TEM con EDS.

Mediante 2D-SAXS se determinó que la estructura del arreglo de poros de la mayoría de los sistemas explorados es cúbica $Im3m$ (**figuras 1a y 1b**) [4, 6]. Una minoría, presenta orden de corto alcance (aparición de una elipse en lugar de un arreglo de puntos en el patrón de difracción, **figura 1c**)

Usando F127 como agente formador de poros, el diámetro de los mismos es del orden de los 10nm y en el caso de usar Brij58, el diámetro es cercano a los 6nm.

En las condiciones de síntesis utilizadas, el espesor de los films se estima en los 200nm (obtenido mediante fotografías de FE-SEM)

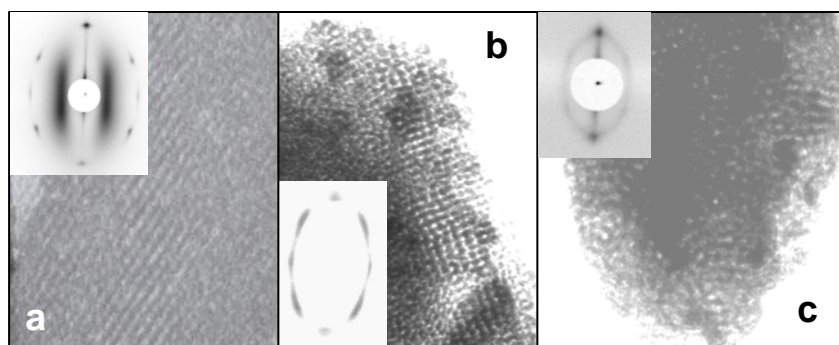


Figura 1 2D-SAXS y TEM de **(a)** sistema Brij58-Ti-Si-fenilo $Si/(Si+Ti) = 0.1$
(b) sistema F127-Zr-Si-aminopropil, $Si/(Si+Zr) = 0.1$
(c) sistema F127-Zr-Si-mercaptopropil, $Si/(Si+Zr) = 0.2$

2.-Eliminación del surfactante

Para los óxidos mesoporosos puros el tratamiento habitual para eliminar el agente formador de poros y hacer accesible a la red de óxido, es la calcinación hasta 350°C, pero para los óxidos mixtos híbridos hay que reconsiderar este parámetro, por la posibilidad de perder funciones orgánicas por oxidación, ya que en estos sistemas el grupo orgánico está unido a la pared inorgánica por medio de uniones Si-C. Es por esto que, una vez obtenidas las estructuras y comprobada su homogeneidad, fue necesario determinar la forma más adecuada para obtener el material híbrido libre de moldeante orgánico. Para determinar la estabilidad térmica de las funciones, se sometieron a los distintos films híbridos a temperaturas en el rango 130°-400°C y se evaluó por FTIR la eliminación del moldeante y la conservación de las funciones orgánicas de interés. En todos los casos se observó que el moldeante se elimina en forma completa a los 300°C, y las funciones, en general, se pierden a menor temperatura, tal como se muestra en la **figura 2a**, para el film híbrido Zr-Si-fenilo con proporción $Si/(Si+Zr) = 0.2$

Dados estos resultados, se probó la extracción con agua o etanol acidificado, como alternativa menos agresiva. En este caso, se pudo lograr un buen balance entre eliminación del molde y conservación de la función de interés (**figura 2b**, se muestra el caso de un film híbrido Zr-Si-butironitrilo con proporción $Si/(Si+Zr) = 0.2$ extraído con etanol en función del tiempo)

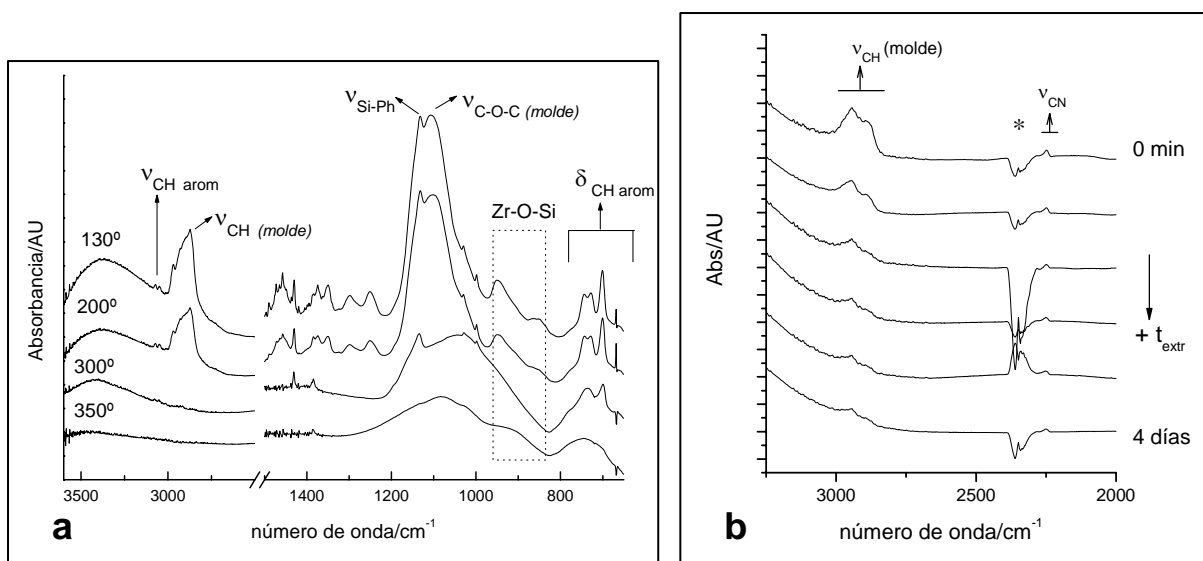


Figura 2 (a) Espectro FTIR en función de la Temperatura para el sistema F127-Zr-Si-fenilo, Si/(Si+Zr) = 0.2
(b) efecto del tiempo de extracción con EtOH acidificado en el sistema F127-Zr-Si-butironitrilo, Si/(Si+Zr) = 0.2

Antes y después de cada uno de los tratamientos, se evaluó la presencia de mesoestructura por DRX para todas las muestras y por TEM en algunos casos seleccionados. En todos los sistemas se observó la conservación de la estructura luego de todos los tratamientos ensayados.

3.- Incorporación de una segunda función

Finalmente, se decidió evaluar la capacidad de unir una segunda función orgánica a los esqueletos híbridos de manera de obtener materiales con dos funciones unidas por distintas vías a diferentes centros: un R incorporado a través de la unión covalente Si-C y un R' unido por complejación al metal en los sitios superficiales libres [4].

Una vez obtenido el esqueleto híbrido libre de agente moldeante, se probó la capacidad para adsorber una segunda función que se uniera específicamente al centro metálico. Se utilizaron TIRON (complejante de Ti, para los films que lo contenían) y DHDP (para los films conteniendo Ti o Zr).

La segunda funcionalización es posible y pudo determinarse por espectroscopia FTIR, UV-visible y/o EDS.

En la **figura 3a** se observa el espectro FTIR de un film F127-Ti-Si-fenilo (con Si/(Si+M) = 0.2) antes y después de la inmersión en solución de DHDP. Los espectros indican que el DHDP se incorpora al film, ya que aparecen bandas correspondientes a vibraciones CH en la zona de 2900 cm⁻¹, sin dañar la estructura original del mismo, ya que se continúan observando las mismas bandas que antes de la sustitución.

En la **figura 3b**, se observa el espectro EDS del sistema F127-Ti-Si-mercaptopropil, Si/(Si+Ti) = 0.2 funcionalizado con DHDP. Se observan los picos de azufre, correspondiente al grupo mercaptopropil unido al Si y de fósforo, correspondiente al DHDP unido al Ti.

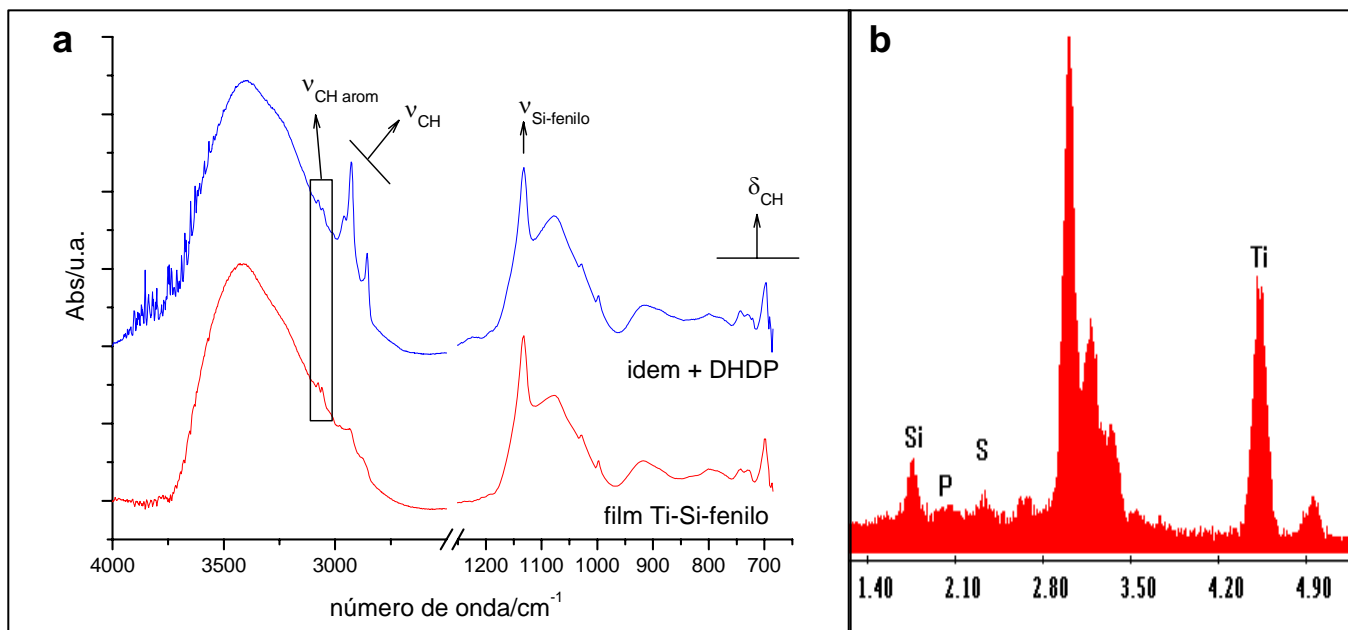


Figura 3 (a) espectro FTIR del sistema F127-Ti-Si-phenilo, Si/(Si+Zr) = 0.2 funcionalizado con DHDP
(b) espectro EDS del sistema F127-Ti-Si-mercaptopropil, Si/(Si+Ti) = 0.2 funcionalizado con DHDP

En todos los casos estudiados, los espectros FTIR demuestran que el modo de unión de la segunda función R' es equivalente al encontrado para el óxido puro, pero la cantidad de función incorporada varía según la proporción Si/M indicando que la función R bloquea sitios superficiales, impidiendo la adsorción de R'. En la **figura 4** se observa el caso del sistema F127-Ti-Si-phenilo. Este comportamiento resulta muy interesante y se encuentra siendo estudiado con mayor detalle.

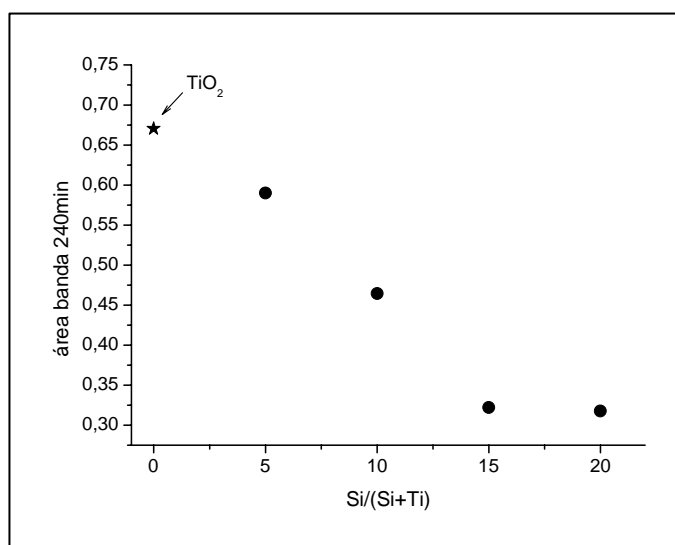


Figura 4 Adsorción de DHDP en función del contenido de Si para el sistema F127-Ti-Si-phenilo



CONCLUSIONES

En este trabajo se lograron sintetizar, en forma reproducible, materiales híbridos mesoporosos mixtos bifuncionales basados en metales de transición por combinación de dos vías sintéticas (co-condensación y post funcionalización).

Los óxidos obtenidos contienen dos funciones orgánicas adheridas selectivamente y con diferentes fuerzas de unión (covalente, en el caso de la unión a Si y complejación en el caso de la unión al M) a dos centros distintos.

Los materiales sintetizados en el presente trabajo son el primer paso hacia los denominados "materiales multifuncionales", utilizables, por ejemplo, en membranas selectivas.

REFERENCIAS

1. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
2. G. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4093.
3. a) J. Shi, Z. Hua, L. Zhang *J. Mater.Chem*, **2004**, 14, 795 b) G. Soler Illia, P. Innocenzi *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 4468.
4. a) P. C. Angelomé, S. Aldabe-Bilmes, M. E. Calvo, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, G. Soler-Illia, *New J. Chem.*, **2005**, 29, 59. b) P. C. Angelomé, G. Soler-Illia, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 322.
5. C.J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger and H. Fan, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 579.
6. G. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez *J. Mater.Chem*, **2004**, 14, 1879.