



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**FILMS DELGADOS MACRO Y
MESOPOROSOS: ARQUITECTURAS
SUPRAMOLECULARES PARA
EL DISEÑO DE MATERIALES
AVANZADOS**

María Cecilia Fuertes

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Films delgados macro y mesoporosos: arquitecturas
supramoleculares para el diseño de materiales avanzados^(*)**

por Ing. María Cecilia Fuertes

Director

Dr. Galo J. de A. A. Soler-Illia

^(*)Tesis para optar al título de Magíster en Ciencia y Tecnología de Materiales

República Argentina

2005

Agradecimientos

- A Galo, por haber dirigido esta Tesis de Maestría.
- A Galo y a Paula, por la paciencia que tuvieron (y tienen) en tratar de que una ingeniera aprenda un poco de química.
- A Martín, por haber leído muy detenidamente esta Tesis.
- A todo el Grupo de Coloides y Óxidos Inorgánicos, por el apoyo que me han brindado desde el comienzo.
- A Mariana Rosenbusch, por las cientos de micrografías de MEB.
- A Patricia Bozzano y a Natalio De Vincenzo, por las observaciones de MET.
- A Mauricio Calvo, por las mediciones de elipsometría.
- A Paula Angelomé, por las mediciones de DRX, y la lectura de las versiones preliminares.
- A Gabriela Leyva, por los análisis térmicos.
- A Vittorio Luca, por las isothermas de adsorción de N_2 .
- A la Facultad de Ingeniería (UNMdP) y al Instituto Sábato (CNEA-UNSAM), por haberme brindado una formación de excelencia.

En lo personal, quiero agradecer a mi familia, que siempre me apoyó y confía mucho en mí; a Martín, por su compañía y ayuda, tanto en lo académico como en lo personal; a Cacho, por todo lo que ha hecho por mi carrera y por ser un gran amigo; y a mis amigos, los que están cerca y los que están en el extranjero, pero siempre están.

Este trabajo fue realizado entre febrero de 2004 y marzo de 2005 en el Grupo de Coloides y Óxidos Inorgánicos de la Unidad de Actividad Química, en el Centro Atómico Constituyentes (Comisión Nacional de Energía Atómica) y ha sido financiado por ANPCyT (subsídios 06-12345 y 06-12057), Fundación Antorchas (RG-14056/18), IT/UNSAM y CONICET.

Resumen

En este trabajo, se combinó la síntesis sol-gel con técnicas de microseparación de fases para obtener films delgados porosos de TiO_2 . Se utilizó polietilenglicol de diferente peso molecular ($M_w = 2000$ y 4000) para inducir la separación de fases que genera una textura macroporosa (poros de diámetro entre 0.1 y $1 \mu\text{m}$). Esta textura se controló modificando las condiciones de síntesis (composición y temperatura del sol, velocidad de extracción, humedad relativa, post-tratamiento).

La asociación del polietilenglicol con el esqueleto inorgánico genera, a su vez, una textura mesoporosa en las paredes (poros monodispersos, con una separación interporo de $3-4 \text{ nm}$). En consecuencia, se obtuvieron films delgados ($200-500 \text{ nm}$) de TiO_2 con una doble textura de poros, en un solo paso. La superficie de las paredes puede modificarse por la incorporación de funciones orgánicas en etapas posteriores. Además, en este trabajo se presenta una estrategia de síntesis de paredes nanocrystalinas sin microfisuras. Estos films poseen potenciales aplicaciones en óptica, catálisis, sensores, etc. La caracterización de las estructuras jerárquicas se realizó por MEB, MET, ATD-TG, DRX, EDS, espectroscopias FTIR y UV-VIS y elipsometría.

Finalmente, se presentan estudios preliminares de sistemas multicapa meso-macroporosas. Para producir las monocapas mesoporosas, se utilizaron tensioactivos que generan arreglos periódicos de mesoporos. Se sintetizaron films mesoporosos de TiO_2 y SiO_2 con distintos surfactantes (CTAB, F127, Brij56, Brij58) sobre films macroporosos de TiO_2 y también se depositaron films macroporosos sobre los mesoporosos. Se realizaron ciclos de depósito-estabilización de la película-remoción del molde (por calcinación o lavado)-nuevo depósito. El uso de disolución selectiva de la capa macrotextrada permitió crear arquitecturas tridimensionales con porosidad a diferentes escalas. Los sistemas multicapa se estudiaron por EDS, MEB, MET y DRX de bajo ángulo.

Abstract

In this work, a combination of sol-gel synthesis with controlled phase separation strategies has been used to prepare macroporous TiO_2 thin films by dip-coating. Polyethylene glycol (PEG of $M_w = 2000$ and 4000) was used in order to induce the phase separation, which produces pores with variable diameters between 0.1 and $1 \mu\text{m}$. The macroporous texture can be tuned by changing the synthesis conditions (sol temperature and composition, withdrawal speed, relative humidity, post-treatment). The association of PEG with the Ti-oxo species resulting from inorganic polymerisation gives rise to mesostructured walls, which present locally organized mesopore arrays with an interpore separation of $3-4 \text{ nm}$. In consequence, double textured porous thin films ($200-500 \text{ nm}$ thickness) were obtained in only one synthesis step. The TiO_2 wall surface can be further modified by incorporation of organic functions in a subsequent post-grafting step. Moreover, we report a strategy leading to nanocrystalline walls (anatase) without microcracks. The films thus produced can find potential applications as optical materials, sensors, depollutants, etc. The hierarchical structures were characterized by SEM, TEM, DTA-TGA, XRD, EDS and ellipsometry. Mesopore accessibility was confirmed by organic molecules adsorption, which was further studied by IR and UV-Vis spectroscopy.

Finally, the conjunction of meso and macroporous films synthesis strategies made possible the production of multilayered structures. TiO_2 and SiO_2 mesoporous films were produced using different surfactants (CTAB, F127, Brij56, Brij58). Successive dip-coating/stabilization/template extraction cycles permits to create bilayer thin films presenting tailored porosity in the z axis. Three dimensional architectures with porosity at different scales was achieved by selective etching of the macroporous layer. The obtained materials were characterized by SEM, TEM, XRD, EDS and FTIR.

Índice	Página
Capítulo I. Introducción	5
1) Química de la materia organizada	5
2) Síntesis de materiales cerámicos por sol-gel	5
3) Generación de films por dip-coating	9
4) Films mesoporosos	10
5) Films macroporosos	13
Capítulo II. Experimental	22
1) Preparación de las soluciones	22
2) Métodos de síntesis	23
3) Condiciones de síntesis	25
4) Caracterización de los materiales obtenidos	26
Abreviaturas utilizadas en este trabajo	27
Capítulo III. Textura macroporosa	28
1) Síntesis de films macroporosos de TiO_2	28
2) Eliminación de los componentes orgánicos	30
3) Influencia de las variables de proceso en la textura macroporosa	37
4) Diseño de la solución	44
5) Envejecimiento del sol	45
6) Optimización del post-tratamiento	46
7) Cristalinidad de las paredes	47
8) Conclusiones parciales	50
Capítulo IV. Textura mesoporosa	51
1) Síntesis y caracterización de films compactos y porosos	51
1.1) Análisis de imagen de films mesotexturados	52
1.2) Determinación de espesor, índice de refracción y porosidad	53
1.3) Formación de mesoporos en films con PEG	55
2) Adsorción de moléculas orgánicas	56
2.1) Adsorción de DHDP	57
2.2) Adsorción de TIRON	60
3) Conclusiones parciales	61
Capítulo V. Sistemas multicapa	62
1) Films macroporosos sobre films mesoporosos	64
2) Films mesoporosos sobre films macroporosos	65
3) Conclusiones parciales	67
Conclusiones y trabajos futuros	68
Apéndice	69
Referencias	71

Capítulo I. Introducción

1) Química de la materia organizada

En los últimos diez años, la síntesis de materiales complejos, organizados en el espacio en múltiples escalas [1], ha experimentado fuertes avances. Se han utilizado diversas estrategias para diseñar desde arreglos de nanopartículas [2-5] hasta materiales de porosidad controlada [6], con tamaños de poros desde unos pocos nanómetros hasta varios micrones.

Desde la primera síntesis de sílice mesoporosa en 1992 [7, 8], las técnicas de sol-gel combinadas con un molde (surfactantes, polímeros, esferas de látex, etc.) han permitido crear *materiales porosos organizados* (MPO), que presentan organización en las escalas mesoscópica a macroscópica [6, 9-14]. Las ventajas de los MPO son múltiples, comenzando por una elevada área superficial (200-1200 m²/g para mesoporosos, un orden menor para macroporosos) y poros de tamaño calibrado (2-50 nm para la mesoescala, 50 nm-10 µm para la macroescala). Una ventaja adicional es la superestructura del sistema de poros en sí, que proporciona poros estables y estructuras robustas. En el caso de películas delgadas, además de la porosidad [15] también puede controlarse la orientación espacial de los poros [16, 17] (poros paralelos o perpendiculares al sustrato, estructuras interconectadas en tres dimensiones, etc.).

Un paso adicional que se ha logrado en la ciencia de materiales es la síntesis de *óxidos con superestructura jerárquica*, con potenciales aplicaciones en catálisis, sensores o separación [18-22]. El diseño y la caracterización de estructuras meso-macroporosas es un paso fundamental para crear dispositivos que incorporen las ventajas de los sistemas mesoporosos (ej: elevada superficie específica, control de tamaño de poro y de las características de la superficie) con una porosidad más abierta, en el orden de los macroporos, a fin de facilitar el transporte de materia, o permitir la interacción con especies de mayor tamaño tales como biomoléculas masivas, membranas, bacterias y células. Son particularmente interesantes los sistemas porosos modificados con diferentes funciones químicas, precisamente distribuidas en el espacio, con miras a generar materiales integrados para aplicaciones analíticas avanzadas.

Finalmente, el diseño de materiales multicapa es de especial interés, ya que permite la separación de funciones en el espacio. Hasta el momento, no se conocen ejemplos de materiales multicapa macro-mesoporosas, en los que cada una de las capas de óxido, funcionalizadas o no, cumpla un rol diferente. El control de la distribución espacial de funciones es fundamental para poder crear *dispositivos multifuncionales*, en los que determinadas regiones del espacio sean sensibles a estímulos externos.

En este trabajo se exploraron las estrategias de síntesis y funcionalización de films delgados de TiO₂ con estructura jerárquica de poros, siguiendo los trabajos de Nakanishi y colaboradores en geles macroporosos de sílice [23-28] y en films de titanía [29-35]. Además, se realizaron películas mesoporosas de sílice y titanía con el objetivo de integrarlas en sistemas multicapa con los films macroporosos. Los films se sintetizaron por dip-coating, combinando la técnica sol-gel con el autoensamblado de moldes supramoleculares y microseparación de fases controlada. Dichas técnicas se describen brevemente en las próximas secciones.

2) Síntesis de materiales cerámicos por sol-gel [36, 37]

La síntesis sol-gel consiste en la formación de una red metal-oxo a partir de la polimerización controlada de un precursor inorgánico. Es un método "*bottom up*", que permite obtener un sólido a partir de un precursor molecular. Con esta técnica, es posible diseñar las características del material modificando las variables de síntesis

(tipo de precursor, solvente, $h = \text{H}_2\text{O}/\text{Metal}$, $p = \text{H}^+/\text{Metal}$, temperatura, humedad, etc.). Además, se pueden realizar cerámicos a temperaturas cercanas a la ambiente, lo cual posibilita la integración de funciones orgánicas o biológicas durante el procesamiento, obteniéndose *materiales híbridos* [38]. La ruta sol-gel permite producir nanopartículas, polvos, monolitos, fibras y films (figura 1) de diversos óxidos como SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , SnO_2 , CeO_2 , óxidos mixtos, etc.

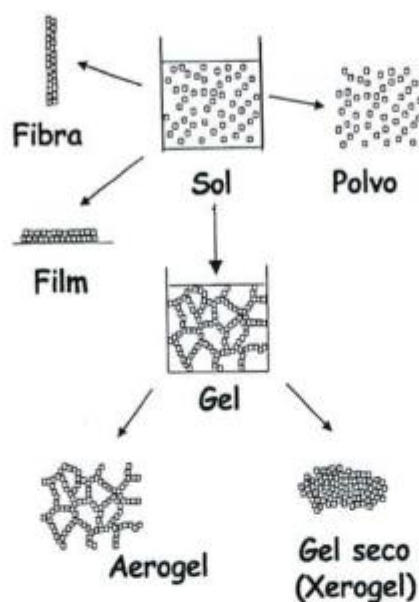


Figura 1. Procesamiento de materiales por sol-gel. Adaptado de [36].

A continuación se presentan algunas definiciones relacionadas con la química sol-gel que serán utilizadas en este trabajo [37].

- ✓ *Sol*: suspensión estable de partículas sólidas coloidales, de radio nanométrico, en un solvente.
- ✓ *Gel*: red sólida continua interconectada que se expande a través de un medio líquido y sólo se encuentra limitada por el tamaño del recipiente que lo contiene.
- ✓ *Gelación*: formación de un gel; se produce cuando la dispersión homogénea presente en el sol inicial se torna rígida.
- ✓ *Transición sol-gel*: transformación que sufre un sol cuando cambia abruptamente su viscosidad, pasando de un estado líquido viscoso a una fase sólida o gel.

2.1) Precursores inorgánicos

Un *precursor* es un reactivo que contiene la especie metálica que formará la red metal-oxo. Los precursores pueden ser de distintas clases, en función del grupo reactivo: sales (M_nA_m), alcóxidos ($\text{M}(\text{OR})_m$) u organometálicos (MR_m), donde M es el catión, A el anión y R una cadena alquímica. La solución precursora, o sol de partida, se forma con un precursor, que contenga el centro metálico de interés, en un solvente adecuado. Las estrategias de síntesis se diseñan en función de la reactividad de dicho precursor. En este trabajo se utilizaron alcóxidos de silicio y titanio como precursores de los óxidos.

La obtención de un sólido desde una solución de un precursor se produce básicamente en dos etapas: una reacción de activación denominada *hidrólisis* y una etapa de propagación llamada *condensación*. Estas reacciones difieren según el tipo de precursor y de centro metálico. En las secciones siguientes se presentarán las

reacciones de hidrólisis y condensación para alcóxidos. Además, se comentarán las características particulares de la síntesis a partir de alcóxidos de silicio y titanio.

2.2) Hidrólisis de alcóxidos

La hidrólisis de alcóxidos ($M(OR)_n$) consiste en la sustitución de grupos R por grupos hidroxilo (OH) (o grupos oxo (O) en medios muy básicos) en presencia de agua (figura 2), obteniéndose como producto un *centro metálico hidrolizado*. La reacción de hidrólisis de un alcóxido es $M(OR)_n + m H_2O \leftrightarrow M(OR)_{n-m}(OH)_m + m ROH$, con $m \leq n$. Dado que el agua es un reactivo, el grado de hidrólisis puede fijarse con la cantidad de agua inicial en el sol. Este fenómeno es fundamental para controlar la hidrólisis de alcóxidos de metales muy reactivos, como es el caso del Ti (IV).

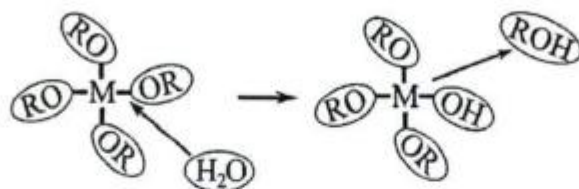


Figura 2. Esquema de la reacción de hidrólisis de alcóxidos.

Los factores más influyentes en las reacciones de hidrólisis son los siguientes.

- ✓ La naturaleza del centro metálico. Para hidrólisis de alcóxidos, un mayor número de coordinación habitual o una mayor carga formal del centro metálico generará una mayor velocidad de hidrólisis.
- ✓ La naturaleza del grupo reactivo. Los alcóxidos presentan menor reactividad cuanto más largas y ramificadas son las cadenas orgánicas que los componen (dado que la reacción de hidrólisis es de tipo S_N2).
- ✓ La naturaleza del solvente. En función del solvente alcohólico que se emplee y del alcohol que se genere en la hidrólisis, la reacción puede ser más lenta debido a la solvatación del precursor. Por otra parte, si el producto alcohólico y el solvente son los mismos, la reacción de formación de ROH va a desplazarse hacia los reactivos.
- ✓ La concentración de cada especie en el solvente.
- ✓ La relación molar agua/alcóxido (h).
- ✓ La temperatura.

Las reacciones de hidrólisis son más rápidas cuando se incrementan tanto la concentración del alcóxido como la relación agua/alcóxido y la temperatura. Sin embargo, la cantidad de agua y el grupo alquilo son los factores más importantes para controlar la velocidad de hidrólisis.

Para alcóxidos de silicio, la hidrólisis es lenta y debe catalizarse con un ácido o con una base. En cambio, para alcóxidos de titanio (IV) y de metales de transición en general, la hidrólisis es muy rápida y debe controlarse la condensación.

2.3) Condensación de alcóxidos

Una vez que los precursores disponen de posiciones hidrolizadas, éstas pueden reaccionar entre sí para formar puentes oxo (reacción de oxolación, si se libera agua, o alcoxolación, si se libera un alcohol) o hidroxilo (reacción de olación) entre centros metálicos (figura 3). A través de este proceso de polimerización, denominado *condensación*, se conforma la red inorgánica. El control de la condensación es fuertemente dependiente del pH. Además, la condensación es un proceso térmicamente activado. El mecanismo de la reacción para alcóxidos de titanio IV y silicio es de tipo S_N2 .

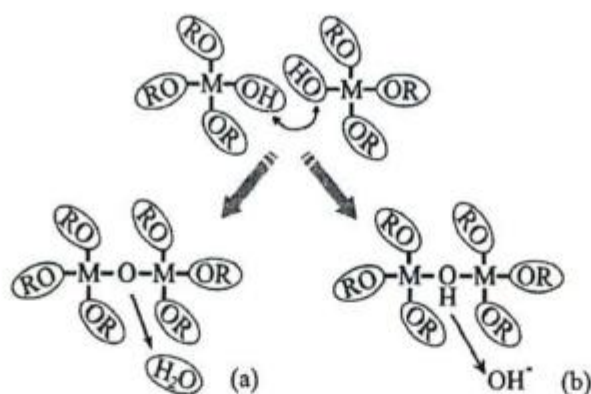


Figura 3. Esquema de reacciones de condensación de alcóxidos. a) Oxolación, b) olación.

La hidrólisis-condensación de alcóxidos de silicio es la más estudiada ya que la hidrólisis es lenta y la condensación es fácilmente controlable. En este sistema existen tres reacciones en competencia: la hidrólisis, la condensación y la redisolución; la composición final depende del pH de la solución precursora (figura 4).

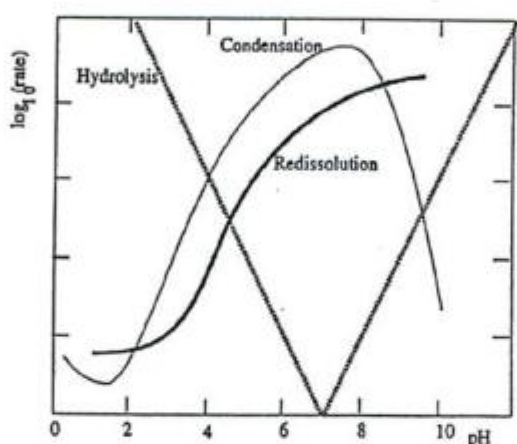


Figura 4. Velocidades de hidrólisis, condensación y redisolución del tetraetoxisilano ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) en función del pH. Extraído de [37].

Para alcóxidos de silicio, la clave es *separar la hidrólisis de la condensación*. La velocidad mínima de formación de geles se encuentra a $\text{pH} \approx 2$ (figura 4); este valor coincide con el punto isoeléctrico del SiO_2 . Los soles son estables a pHs elevados, para los cuales la polimerización es rápida, y se forman partículas discretas; a $\text{pH} > 7$, las repulsiones electrostáticas entre las partículas cargadas negativamente evitan la gelación. Entre $3 < \text{pH} < 7$, los dímeros (asociación de dos monómeros hidrolizados) pueden redisolverse, y se detiene la condensación. En medios ácidos ($\text{pH} < 2,5$), la velocidad de hidrólisis es mayor a la velocidad de condensación. Dependiendo del contenido de agua, se forman geles poliméricos o clusters coloidales [37].

En el caso de los alcóxidos de titanio (IV), las reacciones de hidrólisis y condensación son sucesivas y muy rápidas. La síntesis debe diseñarse para *retardar la condensación*. Existen varias estrategias, pero la más utilizada es la inhibición de la condensación con un medio muy ácido ($\text{pH} < 1$). Para un pH más elevado, el resultado es la formación de precipitados.

Los precursores de tipo $\text{Ti}(\text{OR})_4$, forman pequeños polímeros solubles, relativamente hidrofóbicos (*clusters*, con un radio de giro entre 10 y 25 Å) si $h = \text{H}_2\text{O}/\text{Ti} < 1$, y polímeros más grandes, si h aumenta [39]. Es decir, modificando la relación agua/alcóxido, se puede controlar el tamaño de los polímeros en formación durante la condensación. Otra forma de controlar el tamaño es variando la longitud y/o las

ramificaciones de la cadena alquílica: para cadenas más grandes, las reacciones de hidrólisis y condensación son más lentas y, por lo tanto, se obtienen polímeros pequeños.

3) Generación de films por dip-coating

La técnica de *dip-coating*, combinada con la de sol-gel, permite generar recubrimientos de manera sencilla, a bajo costo y con una amplia gama de propiedades. El método consiste en sumergir la pieza a recubrir (sustrato) en una solución precursora, retirar la pieza con una velocidad controlada y dejar evaporar el solvente para que se conforme el recubrimiento por gelación de las especies presentes en la solución. El método de deposición puede dividirse en cinco etapas: inmersión, inicio, deposición, drenaje y evaporación (figura 5). Para soluciones con solventes volátiles, la etapa de evaporación se superpone con las etapas de deposición y drenaje.

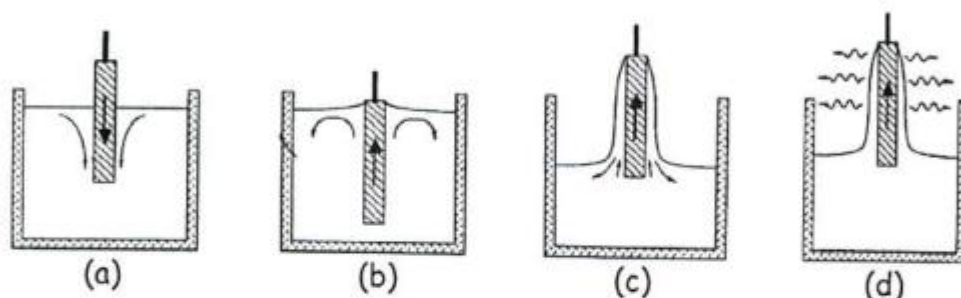


Figura 5. Esquema de la técnica de dip-coating. a) Inmersión en la solución. b) El sustrato queda sumergido en la solución. c) Inicio de la deposición y drenaje. d) El film delgado se forma por evaporación del solvente y gelación de las especies inorgánicas presentes en la solución. Adaptado de [36].

En lo que respecta a la formación de films delgados, la técnica de sol-gel combinada con las técnicas de dip y spin-coating o spray, presenta dos grandes ventajas frente a otros métodos como CVD, PVD o sputtering. La primera ventaja es que son más económicas y poseen un equipamiento sencillo, sin necesidad de vacío ni de altas temperaturas. La segunda ventaja es la posibilidad de controlar químicamente la estructura y las diversas características del film, como el espesor, la porosidad y el diámetro de poro para films meso y macroporosos. Sin embargo, estos recubrimientos poseen una menor adherencia al sustrato que aquellos obtenidos por las técnicas antes mencionadas.

3.1) Factores que influyen en las características de los films

La técnica de dip-coating permite modificar las variables de procesamiento de forma sencilla, para poder controlar las características de las películas. Entre estas variables se incluyen la temperatura y composición de la solución, la velocidad de extracción del sustrato, la humedad relativa, la atmósfera dentro de la cámara y el post-tratamiento.

La temperatura varía la viscosidad de la solución; con la velocidad de extracción se modifica el espesor de los films. La humedad dentro de la cámara regula la velocidad de evaporación para soles acuosos, y permite el avance de las reacciones de hidrólisis-condensación de soles parcialmente hidrolizados (con menor contenido de agua inicial que el estequiométrico).

En particular, la formación de films porosos por autoensamblado de tensioactivos o por microseparación de fases es fuertemente dependiente de las condiciones de deposición. En las próximas secciones, se presentarán las características de la síntesis de films mesoporosos y macroporosos, y en el capítulo III

se estudiarán las condiciones óptimas para obtener films macroporoso de forma reproducible.

4) Films mesoporosos

Un *material mesoporoso estructurado* es una matriz inorgánica, en general de un óxido (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , etc.), con poros monodispersos organizados periódicamente y de diámetro entre 2 y 50 nm. En la síntesis de materiales mesoporosos se combina la técnica sol-gel con agentes estructurantes orgánicos (tensioactivos) que se autoensamblan para formar cristales líquidos y generar el arreglo periódico de poros (figura 6). La técnica de sol-gel permite que estos materiales puedan obtenerse en forma de recubrimientos delgados (por dip o spin-coating), xerogeles y partículas [7, 15, 40-42]. El agente estructurante y las condiciones de síntesis son las variables que controlan el diámetro de poro y la estructura del arreglo de poros, respectivamente.

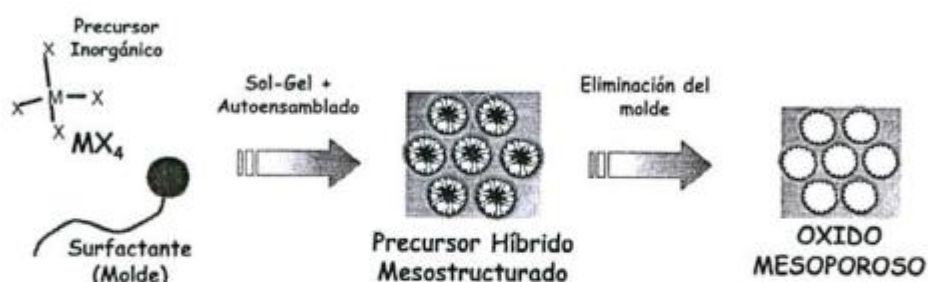


Figura 6. Esquema de las etapas involucradas en la síntesis de materiales mesoporosos. M: centro metálico de interés; X: anión o grupo OR. Adaptado de [6].

Los agentes estructurantes utilizados en la síntesis de materiales mesoporosos son moléculas anfifílicas. Pueden ser surfactantes iónicos, con una cabeza cargada (hidrofílica) y una cola hidrofóbica, o no iónicos (copolímeros en bloque), formados por una sucesión de cadenas hidrofóbicas e hidrofílicas. En la figura 7 se presentan las estructuras químicas de los surfactantes utilizados en este trabajo.

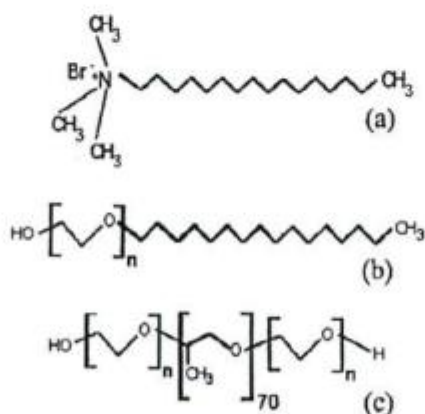


Figura 7. Agentes estructurantes. a) CTAB ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}:\text{Br}$), surfactante catiónico. (b) Alquil polióxido de etileno: Brij 56 ($n=10$), Brij 58 ($n=20$). (c) Pluronic: F127 ($n=106$), P123 ($n=20$); el óxido de etileno ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$) es el grupo hidrofílico y el óxido de propileno ($-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$) es el grupo hidrofóbico.

En una solución diluida, como son las soluciones precursoras, las moléculas de surfactante no interactúan entre ellas. Cuando el solvente comienza a evaporarse, la concentración de surfactante aumenta y estas moléculas interactúan buscando una configuración más estable. Los segmentos insolubles del tensioactivo se repliegan, y quedan sólo los segmentos solubles expuestos al medio. Esta nueva configuración se denomina *micela* y la transición de solubilidad molecular a un conjunto de micelas ocurre a un valor de concentración definido, llamado *concentración micelar crítica* (*cmc*) (figura 8). En función de la variación de la composición, las micelas minimizan la energía del sistema organizándose en el espacio en distintos arreglos regulares, formando un cristal líquido. Este fenómeno ha sido estudiado para diversos sistemas tensioactivo/solventes [43].

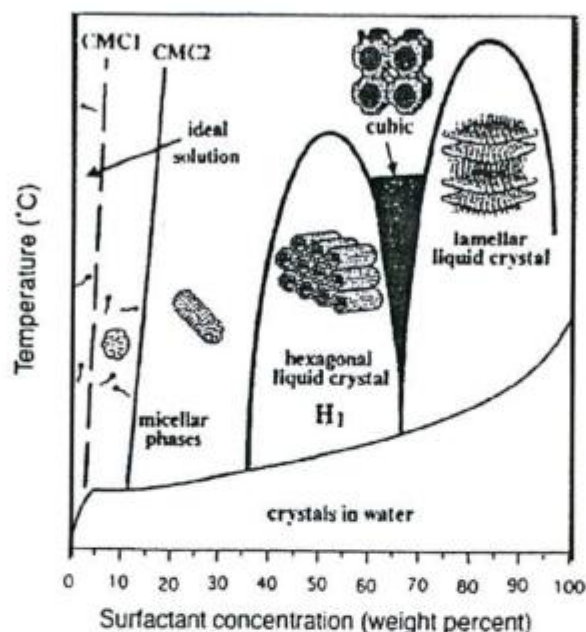


Figura 8. Representación esquemática del diagrama de fases de CTAB en agua, indicando las estructuras posibles que se pueden obtenerse. Extraído de [15].

La formación y organización de micelas al superar la concentración micelar crítica debido a la evaporación del solvente se denomina *autoensamblado inducido por evaporación* (AEIE) [15]. Al conformarse las micelas, los clusters inorgánicos interactúan con la superficie hidrofílica de las micelas y las recubren. El solvente se evapora y se obtiene un depósito híbrido inorgánico-orgánico, formado por una matriz inorgánica poco consolidada, con micelas orgánicas organizadas en su interior, (figura 9). Para obtener el material cerámico mesoporoso, las micelas deben eliminarse por calcinación o mediante extracción con un solvente adecuado.

4.1) Variables de proceso en la obtención de films mesoporosos por dip-coating

La formación de films mesoporosos por dip-coating depende de la composición de la solución precursora, de los parámetros de deposición y del post-tratamiento.

El molde elegido determina, principalmente, el tamaño de poro. Para tensioactivos iónicos lineales, el tamaño de poro es función de la longitud de la cola hidrofóbica, obteniéndose tamaños de poro entre 1.5 y 4.5 nm [7, 8]. La utilización de surfactantes no iónicos permite extender el tamaño de poro entre 4 y 30 nm [44, 45]. Además, la fracción molar de surfactante determina el tipo de estructura, obteniéndose estructuras con menor curvatura interfacial si se incrementa la fracción molar (figura 8).

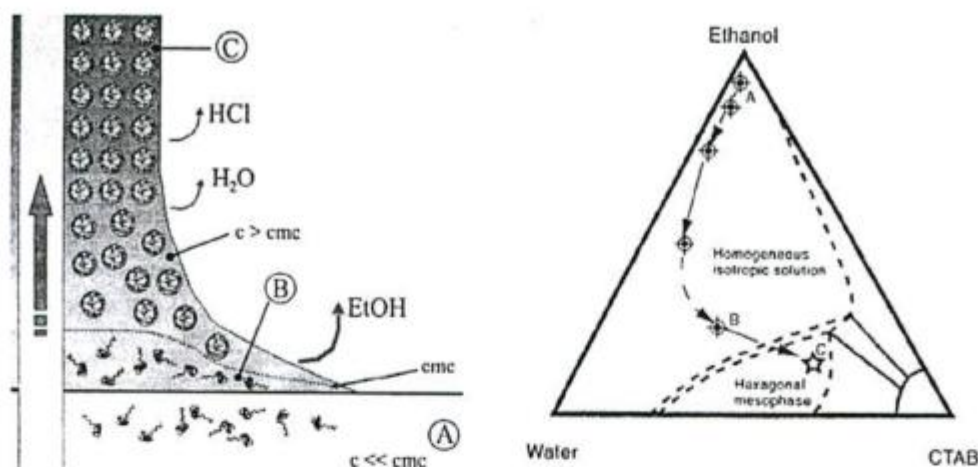


Figura 9. Esquema de formación de un film delgado híbrido por dip-coating. A) El sustrato se eleva arrastrando una capa de solución. B) La evaporación del solvente incrementa la concentración de surfactante y se forman micelas. C) Se evapora más solvente y las micelas se organizan, formando el film híbrido inorgánico-orgánico. Adaptado de [46] La evolución de la composición para una solución de etanol-agua-CTAB-sílice se sigue en el diagrama de fases de la derecha (puntos A, B, C). Extraído de [15].

Para cada sistema existe un rango óptimo de tiempos de envejecimiento de la solución en el que la proporción de hidrólisis y condensación resulta en polímeros que presentan a) un carácter hidrofílico adecuado como para interactuar favorablemente con la porción hidrofílica del surfactante o molde, b) un tamaño adecuado, como para poder adaptarse a la curvatura impuesta por el molde. Para ello, es necesario calentar la solución a temperaturas moderadas (30-60°C) durante un tiempo preestablecido, lo que lleva a permitir el avance de la hidrólisis y la condensación de manera controlada. Esto permite obtener mesoestructuras con buena organización. El envejecimiento puede acelerarse elevando la temperatura de la solución, y de esta forma se acortan los tiempos mínimos para la obtención de fases organizadas [47].

El espesor de los films (e) obtenidos por dip-coating, sean o no porosos, depende de la velocidad de extracción del sustrato (V), la viscosidad y densidad de la solución, y de la tensión superficial entre el líquido y vapor. En particular, el espesor del film es función de la velocidad de extracción ($e \propto V^{2/3}$) si las otras variables se mantienen relativamente constantes y la temperatura del proceso es siempre la misma. En función de la velocidad y del sistema, el espesor del film obtenido por dip-coating puede estar entre 200 y 500 nm [36].

La humedad dentro de la cámara modifica la velocidad de eliminación de agua del film durante la deposición. Esto permite obtener distintas clases de mesoestructuras e inclusive puede determinar la pérdida de la organización en algunos sistemas [46, 48].

Después de la deposición, el film obtenido es un gel inorgánico pobremente interconectado, que contiene alcohol, agua, ácido y el agente estructurante orgánico. En esta etapa, el film es un compuesto híbrido inorgánico-orgánico. Para obtener un film robusto y resistente a la extracción de agente estructurante, es necesario eliminar el alcohol, el agua y el ácido en forma controlada, e incrementar el grado de reticulación entre centros metálicos (post-tratamiento de estabilización) colocando los films en estufas, a temperaturas menores a 150°C.

Una vez estabilizada la mesoestructura, para obtener un film mesoporoso a partir de uno híbrido, se debe remover el agente estructurante. Para eliminar el orgánico pueden utilizarse dos métodos: disolverlo selectivamente con un solvente adecuado, sin modificar la matriz inorgánica, o mediante la calcinación del film. En el primer caso, la estabilización debe generar un alto grado de interconexión entre los

agregados inorgánicos para evitar la pérdida de la estructura. La calcinación es más efectiva ya que se eliminan el alcohol, el agua y el ácido remanentes de la estabilización, se incrementa la reticulación del inorgánico y se degrada el orgánico. Otra ventaja que presenta la calcinación es que posibilita la obtención de paredes cristalinas. Sin embargo, la calcinación produce una contracción uniaxial muy marcada, y puede llegar a perderse la mesoestructura por tratamientos a altas temperaturas (superiores a 400°C) durante tiempos prolongados.

4.2) Caracterización de materiales mesoporosos

En los sistemas mesoporosos, el arreglo de poros presenta la periodicidad necesaria para cumplir con la ley de Bragg. Una completa caracterización estructural de las mesoestructuras puede realizarse por medio de difracción de rayos X a bajo ángulo en una dimensión (Bragg-Brentano) y en dos dimensiones (Laue), como así también por MET (figura 10.a), para corroborar la asignación y orientación de fases, y determinar parámetros de red. Se emplean difractogramas θ - 2θ (valores de 2θ entre 1.3° y 4°) como herramienta de rutina para verificar la obtención de organización (figura 10.b) y difracción de rayos X en dos dimensiones con incidencia rasante o casi rasante (4° o 10°) para identificar la estructura (cúbica, hexagonal, etc.) [49]. Además, la posición de los picos brinda información relacionada con la distancia interporo y el ancho se relaciona con el ordenamiento de los poros (los picos son más anchos para mesoestructuras con orden local, de corto alcance, y más angostos para estructuras bien organizadas).

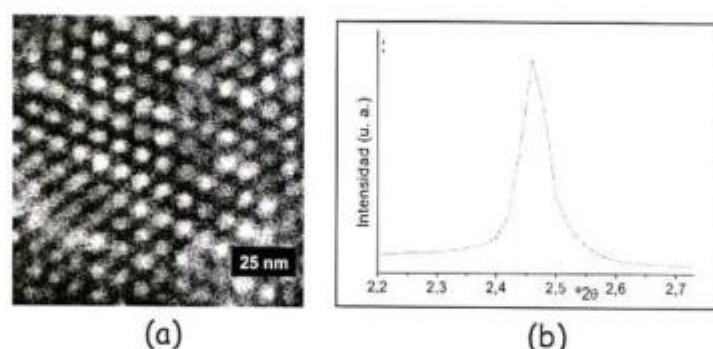


Figura 10. Caracterización de materiales mesoporosos. a) Micrografía de MET de un film de TiO_2 con F127, donde se observa el ordenamiento de los poros en una estructura cúbica (extraído de [50]). b) Difractograma θ - 2θ de un film de TiO_2 con CTAB (este trabajo).

Para determinar la distribución de tamaños de poro y el área específica se realizan isothermas BET* de adsorción-desorción de N_2 para polvos mesoporosos. En films, debido a la poca cantidad de materia disponible, se recurre a métodos ópticos (elipsometría para estimar porosidad e índice de refracción; SAXS* para determinar orientación).

5) Films macroporosos

Un *material macroporoso* es una matriz (cerámica, metálica o polimérica) con poros de diámetro mayor a 50 nm. Por diversas técnicas, estos materiales pueden obtenerse en forma de films, polvos, monolitos, etc, y encuentran aplicaciones en campos como catálisis heterogénea, separación y como sensores y soportes de

* BET: Brunauer-Emmett-Teller

* SAXS: Small Angle X-ray Scattering

moléculas grandes [51]. En particular, Nakanishi y sus colaboradores utilizan geles macroporosos de SiO_2 (figura 11.b) en columnas de HPLC* [24, 52].

Existen muchas técnicas para sintetizar materiales inorgánicos macroporosos, y entre ellas se encuentran los métodos sol-gel combinados con un molde polimérico. Dentro de estas últimas, una de las más utilizadas se denomina *colloidal crystal templating*; con esta técnica se obtienen macroporos monodispersos ordenados en *bulk* [51]. Consiste en la impregnación de un arreglo de esferas (de poli(estireno), poli(metil meta-acrilato), látex, etc.), con la solución precursora del esqueleto inorgánico ocupando los intersticios entre las esferas. Al avanzar la condensación, se forma la estructura *metal-oxo* rodeando las esferas, que son posteriormente eliminadas, obteniéndose esqueletos porosos como el presentado en la figura 11.a.

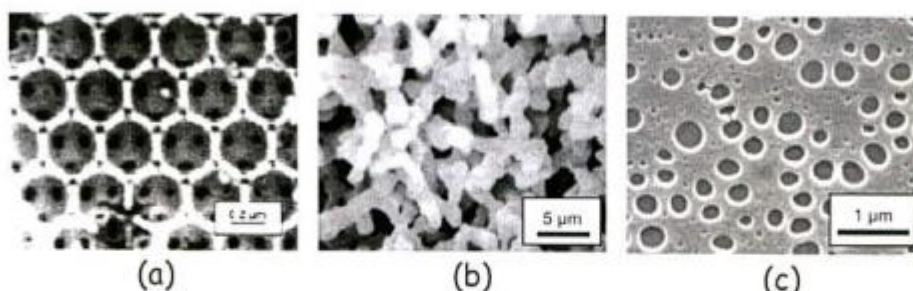


Figura 11. Micrografías de MEB de sistemas macroporosos. a) $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ macroporoso obtenido utilizando esferas de poli(estireno) (Extraído de [51]); b) SiO_2 en bulk, con poros interconectados (Extraído de [52]); c) Film de TiO_2 (este trabajo).

Para obtener materiales macroporosos con paredes robustas y diversas configuraciones de poros, puede utilizarse otra técnica, que combina la síntesis sol-gel con una microseparación de fases inducida por un polímero [24]. De esta forma pueden obtenerse desde monolitos con poros interconectados en tres dimensiones (figura 11.a) hasta films cerámicos con poros pasantes (figura 11.c). Esta estrategia de síntesis se utilizó en este trabajo para generar films delgados macroporosos de TiO_2 .

A continuación se detallarán las características del sistema estudiado: TiO_2 -PEG (polietilenglicol)-solvente; y se presentará brevemente el tipo de separación de fases que da origen a los macroporos.

5.1) Diagrama de fases en un sistema polímero-solvente [24, 53, 54]

Los componentes básicos para obtener materiales macroporosos por microseparación de fases son tres: un polímero inorgánico (la red *metal-oxo*), un polímero orgánico y un solvente compatible con ambos polímeros. Para comenzar el estudio, se tomará un sistema binario polímero-solvente y luego se extenderá el análisis al sistema ternario. El objetivo es analizar el comportamiento del sistema TiO_2 - PEG - solvente, a partir del cual se sintetizarán films macroporosos.

En la figura 12 se muestra el esquema de un diagrama de fases típico para un sistema binario polímero-solvente. A bajas temperaturas (T_0 en la figura 12), el sistema es bifásico, una fase es rica en solvente, de composición X_a , y la otra fase es rica en polímero, de composición X_b . Este tipo de sistemas presentan un *gap de miscibilidad*. A medida que aumenta la temperatura, las composiciones de cada fase se acercan, hasta que son iguales para $T = \text{UCST}$ (*upper critical solution temperature*). Para temperaturas mayores a UCST, el sistema es monofásico. La línea que separa los campos mono y bifásico se denomina *binodal*, y depende del peso molecular del polímero y de las interacciones polímero-solvente.

* HPLC: High-Performance Liquid Chromatography

Muchos sistemas polímero-solvente también poseen una temperatura crítica superior (LCST: *lower critical solution temperature*), a partir de la cual se ingresa nuevamente en un campo bifásico si se aumenta la temperatura (ver figura 12). La separación de fases por encima de LCST es difícil de observar experimentalmente debido a que, a menores temperaturas que LCST, ya comienza a evaporarse el solvente. Dentro del estudio de mezclas donde al menos una especie es polimerizable, los diagramas temperatura-composición manifiestan la miscibilidad inicial de los componentes, antes del comienzo de la polimerización.

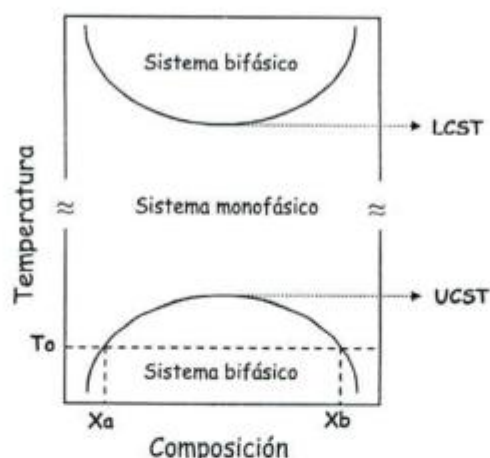


Figura 12. Diagrama de fases esquemático para un sistema polímero-solvente. Adaptado de [53].

Los sistemas con UCST se ajustan a la teoría postulada por Flory y Huggins. Esta teoría describe cualitativamente la línea binodal, a partir de estudios estadísticos. La formulación matemática de Flory-Huggins permite estudiar la compatibilidad en sistemas con al menos un componente polimerizable. Según esta teoría, el cambio en la energía libre de Gibbs de la mezcla puede expresarse como:

$$\Delta G_m \propto RT [(\Phi_a/P_a) \ln \Phi_a + (\Phi_b/P_b) \ln \Phi_b + \chi_{ab} \Phi_a \Phi_b],$$

donde Φ_i y P_i ($i=a,b$) denotan, respectivamente, la fracción volumétrica y el grado de polimerización de cada componente, y χ_{ab} es el parámetro de interacción de la mezcla. Los primeros dos términos expresan la contribución entrópica (conformacional), y el último término, la contribución entálpica. Si χ_{ab} es negativo, la mezcla se ve termodinámicamente favorecida; mientras que valores positivos de χ_{ab} indican una repulsión neta entre las especies a y b. Usualmente, χ_{ab} varía de forma inversa con la temperatura, es decir, al aumentar la temperatura se favorece la mezcla de los componentes. Un sistema con un valor positivo de χ_{ab} tiene un diagrama de fases binodal con UCST.

Dado que la disminución de los valores absolutos de los términos entrópicos negativos desestabiliza el sistema, el incremento del grado de polimerización de cada componente hace que la mezcla sea menos compatible. Cuando el signo del ΔG_m pasa de ser negativo a ser positivo, surge la fuerza impulsora para la separación de fases. Entonces, una solución inicialmente monofásica que contenga al menos una especie polimerizable, se torna menos estable al aumentar el peso molecular del componente y, finalmente, se produce una separación en distintas fases por efectos entrópicos.

Además, la separación de fases puede ocurrir si aumenta la contribución entálpica a medida que progresa la polimerización. Si una reacción de condensación se desarrolla en un solvente polar, a medida que progresa la reacción se consume la parte polar de las moléculas y se modifica el valor de χ_{12} . Es decir, con el tiempo cambia el término entálpico y puede llegar a inducir la separación de fases.

La variación de la compatibilidad de una mezcla al aumentar el grado de polimerización de un componente, se corresponde con una extensión de la región bifásica. Es decir, si el par composición-temperatura se halla inicialmente dentro de la zona monofásica, al progresar la polimerización se encontrará dentro de la región de dos fases, por debajo de la línea binodal. Este fenómeno se denomina enfriamiento químico, y se encuentra esquematizado en la figura 13, junto con un enfriamiento físico convencional (por descenso de la temperatura del sistema).



Figura 13. Comparación entre enfriamientos físico (por descenso de la temperatura) y químico (por desplazamiento de la línea binodal). Adaptado de [24].

Scott [55] extendió la ecuación de Flory-Huggins para sistemas ternarios. Si para una mezcla polímero A - polímero B - solvente, el solvente es compatible con ambos polímeros, se diluye la interacción repulsiva entre los dos polímeros. Luego, la relación de fases de la mezcla es mayormente determinada por la afinidad entre los polímeros A y B y sus pesos moleculares, y el sistema puede ser tratado como una mezcla cuasi-binaria en estos casos.

En este trabajo, se tiene un sistema ternario polímero inorgánico (TiO_2) - aditivo orgánico (PEG) - solvente, y sólo una especie polimerizable (alcóxido de titanio). Las interacciones entre estos componentes cambian con el progreso de la condensación del TiO_2 , al modificarse tanto la contribución entrópica (por el incremento en el peso molecular de los oligómeros del óxido) como la entálpica (por la variación de la interacción entre los componentes). Sin embargo, como se estudiará posteriormente, en este sistema las contribuciones entálpicas son las más importantes y las que darán lugar a la separación de fases que generará los macroporos.

5.2) Formación de poros por medio de una separación de fases [24, 56, 57]

En un sistema que posee un gap de miscibilidad en su diagrama de fases composición-temperatura, la separación de fases se produce cuando la mezcla es enfriada, física o químicamente, desde una región monofásica hasta una región bifásica. En experimentos de enfriamiento físico, una mezcla monofásica es llevada hasta la región bifásica por medio de la disminución de la temperatura. Esta región bifásica se encuentra rodeada de la línea binodal, que corresponde a los puntos para los cuales la derivada primera de la energía libre de Gibbs de la mezcla respecto de la composición es nula ($\partial\Delta G_m/\partial\Phi = 0$). Dentro de la zona bifásica existe una región rodeada por la línea espinodal, para la cual se anula la derivada segunda ($\partial^2\Delta G_m/\partial\Phi^2 = 0$). Las dos líneas coinciden para $T = \text{UCST}$, donde $\partial\Delta G_m/\partial\Phi = \partial^2\Delta G_m/\partial\Phi^2 = 0$.

En la región bifásica, el sistema es termodinámicamente más estable como una mezcla heterogénea de los componentes terminales. Si la composición inicial se encuentra entre las líneas binodal y espinodal (figura 14), la separación de fases se producirá según el mecanismo de *nucleación y crecimiento*; mientras que dentro de la línea espinodal, el mecanismo de separación será la *descomposición espinodal*.

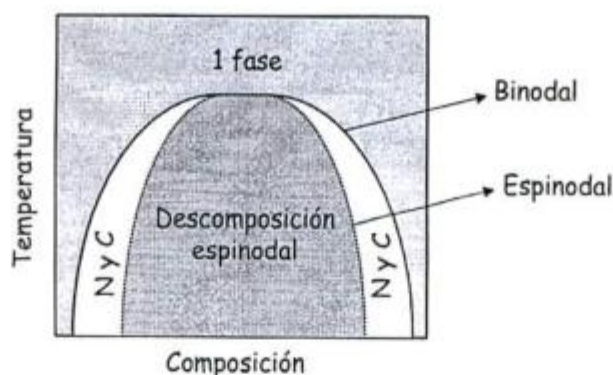


Figura 14. Esquema del diagrama de fases de un sistema binario con un gap de miscibilidad, indicando las líneas binodal y espinodal. En la zona delimitada por ambas líneas, la separación de fases se produce por nucleación y crecimiento (N y C). Dentro de la línea espinodal, el mecanismo de separación es la descomposición espinodal.

5.2.1) Nucleación y crecimiento

En la región delimitada por las líneas binodal y espinodal, para una composición Φ_N en la figura 15.a, el sistema es metaestable, es decir, es estable frente a pequeñas fluctuaciones en la composición. Este hecho se debe a que en esta zona $\partial^2 \Delta G_m / \partial \Phi^2 > 0$ (figura 15.b).

La separación de fases en esta región está gobernada por un mecanismo de nucleación y crecimiento, asociado a la metaestabilidad del sistema. Esto implica la existencia de una barrera energética a la separación y la necesidad de amplias fluctuaciones en la composición para generar partículas de un tamaño crítico llamadas *núcleos*. El crecimiento de los núcleos es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo ya que el proceso limitante es la difusión de material hacia el núcleo. En este tipo de separación, el coeficiente de difusión es positivo, es decir, la difusión procede a favor del gradiente de concentración.

En principio, el proceso de nucleación y crecimiento podría observarse en todos los sistemas que separan en fases ya que el camino de enfriamiento siempre interseca la región metaestable antes de alcanzar la región inestable (dentro de la espinodal), excepto para la composición crítica Φ_C (figura 15.a). Sin embargo, la formación de núcleos puede suprimirse si se enfría el sistema rápidamente (física o químicamente) y los constituyentes de la mezcla se tornan menos móviles.

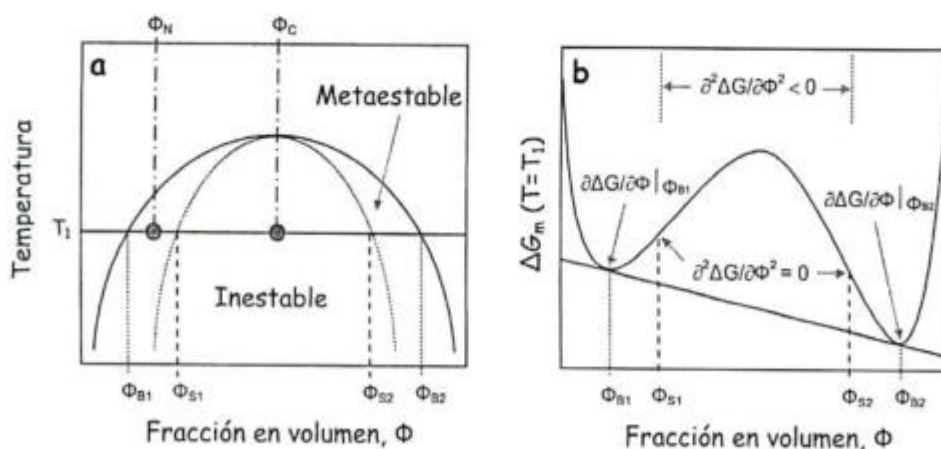


Figura 15. a) Esquema del diagrama de fases de un sistema binario. Φ es la fracción en volumen de uno de los componentes. b) Energía libre de mezcla ΔG_m a $T = T_1$ para el sistema binario en a. Φ_{S1} y Φ_{S2} son las fracciones en volumen de la espinodal, para las cuales $\partial^2 \Delta G_m / \partial \Phi^2 = 0$. Φ_{B1} y Φ_{B2} son, para T_1 , los puntos binodales, que poseen una tangente común a la curva $\Delta G_m(T=T_1)$. Adaptado de [56].

5.2.2) Descomposición espinodal

Para las mezclas con composiciones dentro de la línea espinodal, la separación de fases tendrá lugar de manera espontánea. Estas mezclas son inestables frente a pequeñas variaciones en la composición; la descomposición no requiere energía de activación para desarrollarse ya que, en esta zona, $\partial^2 \Delta G_m / \partial \Phi^2 < 0$ (figura 15.b).

La descomposición espinodal comienza con fluctuaciones infinitesimales en la composición, que poseen una longitud de onda característica y cuya amplitud crece continuamente, aumentando las diferencias de composición entre las fases hasta alcanzar las composiciones de equilibrio. La materia se transfiere en contra del gradiente de concentración, sin barrera energética, lo cual es equivalente a un coeficiente de difusión negativo.

En la figura 16 se observan las características de la descomposición espinodal, comparadas con la formación de dos fases por nucleación y crecimiento. La nucleación es un mecanismo que requiere un gran cambio composicional (a tiempos cortos, los núcleos se generan con la composición de equilibrio) pero las fases son pequeñas en extensión y la interfase es abrupta. Por el contrario, la descomposición espinodal genera dos fases de composición similar a la matriz (que con el tiempo evolucionan hacia las composiciones de las fases en equilibrio), ampliamente extendidas en el espacio y con una interfase difusa.

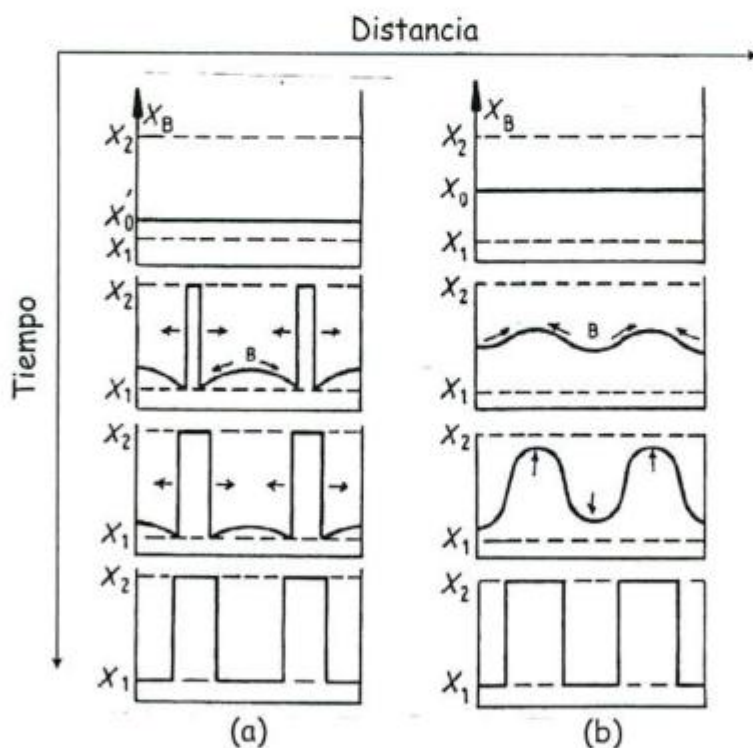


Figura 16. Perfiles de composición esquemáticos al aumentar el tiempo para una separación de fases a) por nucleación y crecimiento; b) por descomposición espinodal. X_B es la composición del componente B; X_1 y X_2 son las composiciones de las fases en equilibrio; X_0 es la composición inicial, dentro del campo espinodal; X_0' es la composición inicial, entre las líneas binodal y espinodal. Extraído de [56].

Respecto a las morfologías obtenidas, en una separación de fases de tipo espinodal se desarrolla una estructura bicontinua (figura 17), que evoluciona aumentando las diferencias en la composición de las fases. Con el progreso del tiempo, los dominios bicontinuos se fragmentan para reducir el área superficial,

obteniéndose una estructura de poros indistinguible a la generada por nucleación y crecimiento.



Figura 17. Esquema de las estructuras obtenidas inmediatamente después de la separación de fases.

Se han realizado estudios en geles porosos, obtenidos a partir de sistemas sílice - polímero orgánico - solvente, para determinar la naturaleza de la separación de fases (espinodal o nucleación y crecimiento). En estos estudios, realizados por técnicas de dispersión de luz, los autores observaron el desarrollo de las fluctuaciones en la composición en sistemas transparentes y demostraron que la estructura macroporosa se había obtenido mediante una separación de fases de tipo espinodal [24]. Además, concluyen que, dada la similitud entre estos sistemas base sílice y los sistemas de base titanio, de interés en este trabajo, es muy probable que en sistemas sol-gel de componentes alcóxido de titanio - PEG - solvente, el mecanismo para obtener films porosos por dip coating sea la descomposición espinodal [29].

5.3) Sistema polímero inorgánico - aditivo orgánico - solvente [29, 31, 53]

En general, dos polímeros son mutuamente insolubles debido al pequeño valor de la entropía de disolución. Cuando los polímeros son solubles, dicha solubilidad es el resultado de fuertes interacciones (que generan grandes valores negativos de la entalpía), como por ejemplo, la formación de puentes de hidrógenos o enlaces de coordinación entre los polímeros.

Como se comentó anteriormente, en este trabajo se tiene un sistema ternario polímero inorgánico (PI) - aditivo orgánico (AO) - solvente (S). Estos sistemas sol-gel ternarios pueden clasificarse *sistemas entrópicos* o *entálpicos*, según la magnitud de la interacción entre los oligómeros del óxido y el componente orgánico (figura 18).

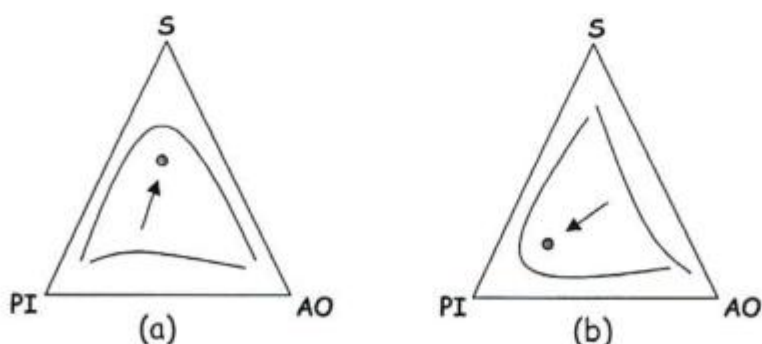


Figura 18. Representación esquemática de diagramas de fases ternarios polímero inorgánico (PI) - aditivo orgánico (AO) - solvente (S). a) Interacción débil entre PI y AO (sistema entrópico); b) Interacción fuerte entre PI y AO (sistema entálpico). Adaptado de [24].

5.3.1) Sistemas entrópicos

En estos sistemas, la separación de fases se produce por la pérdida de entropía al progresar la polimerización del PI. Son los sistemas para los cuales el AO posee una atracción muy débil con los oligómeros hidrolizados, por lo tanto, pueden modelarse como dos polímeros inmiscibles y un solvente común. La separación de fases se explica en términos de interacción entre los polímeros.

La separación de fases se produce generando una fase rica en PI (fase gel) y otra fase rica en AO (fase fluida), con el solvente distribuido entre ambas fases (figura 18.a). Este comportamiento lo presentan sistemas como poli (ácido acrílico) - tetraetoxisilano - solventes (agua, etanol, ácido nítrico) [25] y poli (sodio-4-estirensulfonato) - tetrametoxisilano - solventes (agua, ácido nítrico) [26].

5.3.2) Sistemas entálpicos

En estos sistemas, el cambio en la energía libre que produce la separación de fases se debe al aumento de la interacción repulsiva entre el complejo cluster inorgánico - aditivo orgánico y la mezcla de solventes. Se requiere una fuerte interacción entre PI y AO para inducir este tipo de separación. Polímeros orgánicos que posean átomos formadores de puentes de hidrógeno o una cadena principal hidrocarbonada pueden utilizarse en estos casos. También pueden emplearse moléculas pequeñas con carácter anfifílico, como surfactantes no iónicos.

A diferencia de los sistemas entrópicos, si el AO posee una fuerte interacción con los oligómeros, una de las fases conjugadas será rica en PI + AO (fase gel) y la otra fase contendrá S como componente mayoritario (fase fluida) (figura 18.b). Esta estrategia de síntesis se ha utilizado para formar geles porosos en sistemas como polióxido de etileno - tetraetoxisilano - solvente (agua, ácido nítrico) [27, 28] y films porosos en el sistema polietilenglicol - tetraisopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{iPrO})_4$) - solvente (etanol, agua, ácido nítrico) [29-35] (figura 19).

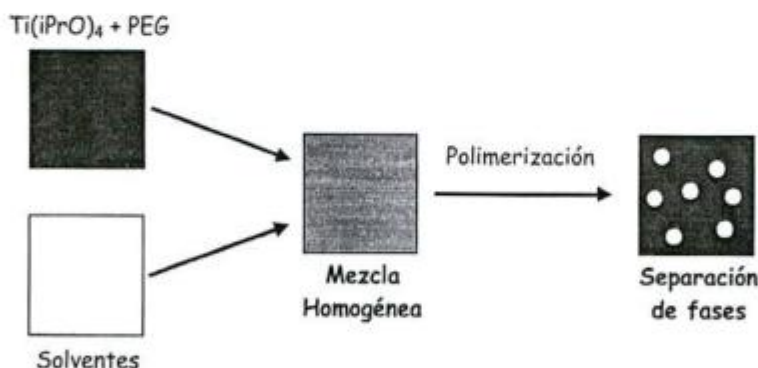


Figura 19. Un sistema entálpico: TiO_2 - PEG - Solventes.

5.3.2.1) Sistema TiO_2 - PEG - solvente

En los sistemas sol-gel de base titania que contengan PEG, la fuerza impulsora para la separación de fases es la repulsión hidrofóbica - hidrofílica entre los clusters Ti-oxo unidos al PEG, y la mezcla de solventes. Las moléculas de PEG se unen exotérmicamente a los oligómeros Ti-oxo formando puentes de hidrógeno o enlaces de coordinación Ti-O_{PEG} para sistemas con mucho ($h > 2$) o poco agua ($h < 2$), respectivamente [50, 58].

La compatibilidad entre los clusters de titania parcialmente hidrolizados y la mezcla de solventes es buena. Las interacciones Ti-oxo / PEG se ven favorecidas cuando los oligómeros Ti-oxo presentan un grado de hidrólisis apreciable, ya que el grupo hidroxilo superficial es necesario para formar puentes de hidrógeno con los

oxígenos del grupo éter del PEG. Además, considerando que la formación del complejo Ti-oxo / PEG es termodinámicamente promovida si aumenta el número de puentes de hidrógeno, los oligómeros de titania deben tener un tamaño considerable para favorecer la unión con el PEG [31]. Estos complejos Ti-oxo / PEG son menos solubles en el solvente alcohólico, que termina separándose.

En trabajos anteriores [50, 58] se estudiaron sistemas $Ti(OR)_4$ - alcohol - surfactante polimérico (con dos bloques hidrofílicos de polióxido de etileno, PEO y un bloque hidrofóbico de polióxido de propileno, PPO), con bajo contenido de agua en la solución de partida. La escasa cantidad de agua presente reacciona inmediatamente con los alcóxidos, generando clusters relativamente hidrofóbicos en estas condiciones [39]. Estos clusters Ti-oxo pueden unirse fuertemente con los bloques PEO o PPO del surfactante. Como consecuencia de estas interacciones, se forma una fase híbrida mesotexturada antes de la condensación de los alcóxidos de titanio escasamente hidrolizados (ya que $h < 1$). Esta texturación deriva en la obtención de TiO_2 con paredes mesoporosas no organizadas cuando se elimina el surfactante. La situación es similar a la que se espera entre los clusters Ti-oxo poco hidrolizados y las funciones éter del PEG, que es el sistema en estudio en este trabajo. Por lo tanto, en el capítulo IV se estudiará la posibilidad de la formación de una fase mesotexturada en el sistema TiO_2 - PEG - solvente.

5.4) Cinética de la formación de la textura macroporosa: transición sol-gel vs. separación de fases [31, 55]

En las secciones anteriores se han presentado las bases termodinámicas de la separación de fases. En estos sistemas son también muy importantes los aspectos cinéticos, ya que tanto en geles como en films, la morfología macroscópica queda determinada por la competición entre las velocidades de separación de fases y de la gelación. Los dominios macroscópicos se forman cuando la velocidad de gelación es más lenta que la separación de fases; mientras que si la gelación es más rápida, se obtienen films sin macrotextura ya que una red rígida se desarrolla antes de que puedan formarse los poros.

La formación de macroporos en films presenta una complicación adicional, ya que la evaporación del solvente también afecta la macrotextura. El film recién preparado debe tener suficiente fluidez durante el secado para permitir la formación de las estructuras inducidas por la separación de fases. La velocidad de evaporación del solvente desde el film está determinada, principalmente, por el transporte en la superficie de film, y es independiente del espesor. Por lo tanto, la reducción de fluidez del film húmedo es más lenta para films más gruesos, ya que el solvente permanece durante más tiempo dentro del film.

En conclusión, la macroporosidad en films quedará determinada por la interacción entre tres fenómenos: la reducción de la fluidez del film, la condensación del inorgánico y la separación de fases en las fases gel y solvente [31]. El sistema en estudio es complicado ya que las variables de síntesis modifican, en muchos casos, los tres fenómenos simultáneamente, y algunas veces, en direcciones opuestas.

Nakanishi y colaboradores han estudiado las variables involucradas en la síntesis de films macroporoso de TiO_2 ; entre ellas se encuentran la composición de la solución precursora [32, 34, 35], el peso molecular del PEG [30, 31], la temperatura [30], la humedad dentro de la cámara [33] y la velocidad de dip coating [31].

En esta tesis, y en base a los trabajos de Nakanishi, se diseñaron sistemas experimentales para intentar comprender el mecanismo de formación de los macroporos y las interacciones entre las distintas variables, con el objetivo de optimizar las condiciones de síntesis y obtener una ventana de procesamiento para sintetizar films macroporosos de TiO_2 de forma reproducible. Este estudio se presenta en el capítulo III.

Capítulo II. Experimental

1) Preparación de las soluciones

Se prepararon dos tipos de soluciones: la primera serie (A) para generar films macroporosos y la segunda serie (B) para films mesoporosos. La idea general de la serie A se encuentra en trabajos de Nakanishi y colaboradores [30-32, 35]; mientras que las soluciones de la serie B se encuentran formuladas en trabajos de distintos autores [42, 59-64]. La serie A se utilizó para producir los films de los capítulos III y IV; mientras que la serie B se empleó para generar los films mesoporosos del capítulo V.

1.a) Soluciones de los capítulos III y IV

Las soluciones que se denominaron TP22, TP23, TP24 y TP41, y cuya composición se encuentra detallada en la tabla 1, se prepararon con el objetivo de obtener materiales macrotextrados. También en la misma tabla se encuentra la solución denominada TC1, la cual no posee PEG y se utilizó con fines comparativos, ya que a partir de ella se pueden producir films sin textura porosa (compactos).

Para preparar las soluciones de la serie A se empleó tetraetóxido de titanio (TEOT: $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) como precursor del óxido y polietilenglicol ($\text{H}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{OH}$) de peso molecular 2000 ($n=45$; en adelante denominado PEG2K) y 4000 ($n=90$; en adelante denominado PEG4K) como agentes porógenos. El TEOT se disolvió en la mitad del etanol (o de la mezcla etanol-butanol) necesario. La otra mitad del alcohol se mezcló con el agua y el ácido nítrico y esta solución se agregó por goteo, bajo agitación y en un baño frío, a la solución TEOT/alcohol. El PEG se agregó luego, y la solución sellada se mantuvo durante 30 min, bajo agitación, en un baño de agua a 40°C para disolver el polímero. Las cantidades utilizadas para formar cada solución se encuentran detalladas en la tabla 1, en moles (con excepción del PEG, que está en gramos). Los soles así producidos se mantuvieron en un congelador (-5°C).

Serie A	TEOT	Aditivo orgánico	EtOH	ButOH	H ₂ O	HNO ₃
TC1	0.12	-	1	-	0.1	0.02
TP22	0.12	PEG2K: 5 g	1	-	0.1	0.02
TP23	0.12	PEG2K: 5 g	0.5	0.31	0.1	0.02
TP24	0.12	PEG2K: 10 g	0.5	0.31	0.1	0.02
TP41	0.12	PEG4K: 2.5 g	1	-	0.1	0.02

Tabla 1. Composición, en moles, de las soluciones utilizadas para generar films macroporosos.

Para los soles producidos, las relaciones $h = \text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 0.83$ y $p = \text{H}^+/\text{Ti} = 0.16$ aseguran hidrólisis parcial del Ti (IV) y baja condensación, generando clusters hidrofóbicos con un radio de giro menor a 2 nm [39].

1.b) Soluciones del capítulo V

Los sistemas multicapa están formados por un film macroporoso, generado a partir del sol TP23 (descrito en la tabla 1), y un film mesoporoso de TiO_2 o SiO_2 . Los films mesoporosos se realizaron con distintos surfactantes como CTAB, Brij, F127, etc, cuyas estructuras químicas se presentaron brevemente en el capítulo I. A continuación se describe la preparación de los soles, denominados TF1, SA1, SB1, SC1 y SF1, que se utilizaron para generar las monocapas mesoporosas. Las cantidades de cada componente, en moles, se encuentran detalladas en la tabla 2.

TF1: Como precursor del óxido se utilizó una solución 9.5% m/m de TiCl_4 en etanol. A esta solución se agregó el surfactante (F127: $\text{H}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{106}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{70}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{106}-\text{OH}$) bajo agitación y la solución resultante se calentó a 35°C para disolver el polímero. Luego, a temperatura ambiente, se adicionó el agua en gotas, y la solución final se dejó agitando en un recipiente sellado durante 30 min.

SA1: El precursor del SiO_2 en este sol fue tetraetóxido de silicio (TEOS: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). Se añadió el TEOS al etanol y luego, bajo agitación, se adicionó el surfactante (Brij 56: $\text{C}_{16}\text{H}_{33}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}-\text{OH}$). A continuación, se agregaron el precursor de los grupos amino (ATES: 3-aminopropil trietoxisilano), el ácido y finalmente, el agua. La solución se dejó bajo agitación en un recipiente sellado hasta la homogeneización completa del sistema.

SB1: Se preparó una solución base, de composición TEOS : EtOH : HCl : H_2O 1:3: 5×10^{-5} :1. Esta solución se reflujo por una hora para generar aproximadamente un grupo hidrolizado por cada silicio en solución. A partir de esta solución prehidrolizada, se agregó el resto del EtOH, el agente estructurante (Brij 58: $\text{C}_{16}\text{H}_{33}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}-\text{OH}$) y el ácido necesario para llegar a la composición final indicada en la tabla 2. La solución se dejó bajo agitación hasta su homogeneización.

SC1 y SF1: Bajo agitación se le adicionó al EtOH el TEOS, luego el agente estructurante (CTAB: $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}:\text{Br}$ o F127, respectivamente para los soles SC1 y SF1) y por último se añadió el HCl. La solución se agitó entre cada adición hasta su completa homogeneización.

Serie B	Precursor del óxido	Surfactante	EtOH	H ₂ O	HCl
TF1 [46]	TiCl_4 : 1	F127: 0.005	40	10	-
SA1 [59]	TEOS:1; ATES: 0.25	Brij 56: 0.082	24	5.2	0.28
SB1 [61]	TEOS: 1	Brij 58: 0.05	40	10	0.008
SC1 [42, 60]	TEOS: 1	CTAB: 0.1	20	5	0.004
SF1 [62-64]	TEOS: 1	F127: 0.005	40	18	0.008

Tabla 2. Composición, en moles, de las soluciones utilizadas para generar films mesoporosos.

2) Métodos de síntesis

2.a) Síntesis de films: dip coating

En este trabajo los films se sintetizaron por dip coating. El equipo para la fabricación de los films (*dip coater*) está formado por un marco metálico con un cabezal móvil ascendente-descendente (figura 20.a). El cabezal es dirigido por un tornillo, el cual es movilizado por un motor eléctrico de corriente continua. La velocidad del motor es regulada por medio de una fuente de tensión variable. El equipo se ubica dentro de una campana de acrílico, que permite modificar la humedad relativa en la que se realiza el film y elimina las corrientes de aire. El dip coater y la cámara fueron diseñados y construidos en el taller del INQUIMAE.

Los films se depositaron sobre sustratos de vidrio de 2.5 x 6 cm. Los vidrios fueron lavados con agua y detergente, luego con agua deionizada y finalmente con acetona, antes de realizar el depósito. Luego de la limpieza, el sustrato se fijó al cabezal móvil y debajo se colocó un vaso de precipitados con la solución precursora. Para obtener un film, el sustrato se sumergió en la solución precursora y se elevó con una velocidad controlada. Se dejó evaporar el solvente durante unos minutos dentro

de la cámara y luego el sistema film/sustrato se sometió a los tratamientos de estabilización y calcinación. En la figura 20.b se muestran dos films, uno opaco (macroporoso) y uno transparente (mesoporoso), depositados sobre vidrio.

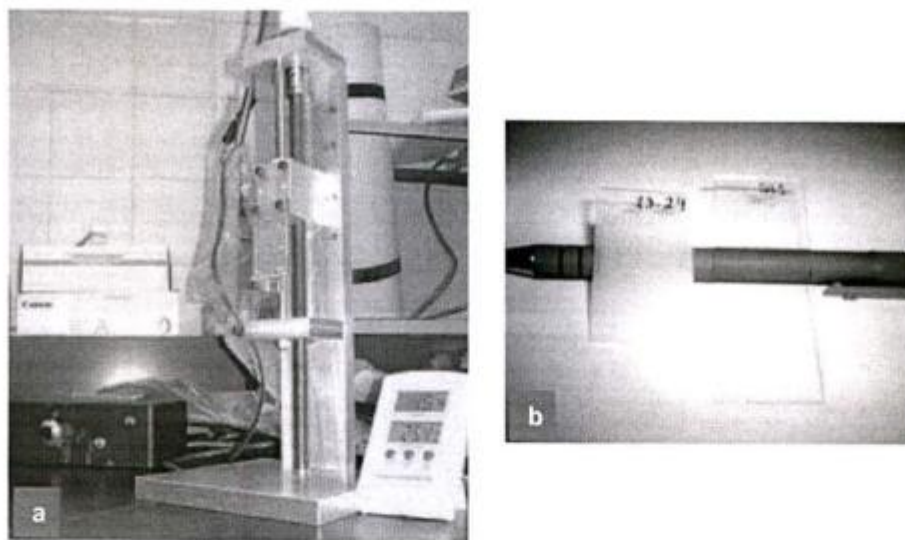


Figura 20. a) Dip coater, junto con el equipo de tensión variable y el sensor de humedad y temperatura. b) Film macroporoso (izq.), opaco, y film mesoporoso (der.), transparente.

Las variables de proceso que deben controlarse para obtener film meso y macrotexturados son la velocidad de dip coating, la temperatura del sol, la humedad dentro de la cámara y el post-tratamiento.

La velocidad se regula mediante la fuente de tensión variable, que controla las revoluciones por minuto del tornillo. En este trabajo se utilizaron velocidades entre 0.2 y 2.5 mm/s. La temperatura del sol se fijó utilizando un baño de agua y se controló con un termómetro de mercurio directamente en la solución. Esta variable se modificó en un rango comprendido entre 25 y 50°C. La humedad dentro de la cámara se modificó colocando un vaso de precipitados con agua hirviendo para aumentar la humedad hasta el valor deseado, o aplicando aire a presión para disminuir dicha variable. Se trabajó con porcentajes de humedad relativa entre 30 y 70%, controlados durante la operación con un sensor de humedad dentro de la cámara.

El post-tratamiento consta de la estabilización y posterior calcinación de los films. La estabilización se realizó en tres etapas. Primero, se colocaron los films en una cámara de humedad fija en 50% (controlada por una solución acuosa saturada de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Luego, los films se situaron en una estufa a 60°C y finalmente en una estufa a 130°C. Cada una de estas etapas se extiende entre 1 y 2 días. Los films estabilizados se calcinaron en un horno tubular ORL, con controlador DHACEL DH 100 y atmósfera de aire. Los ciclos de calcinación consistieron en una rampa de calentamiento de 1°C/min desde 25°C hasta la temperatura de calcinación, entre 350 y 500°C según el tratamiento, y enfriamiento libre dentro del horno hasta temperatura ambiente.

Los films multicapa se realizaron de la siguiente forma: se depositó la primera capa, la cual se estabilizó y calcinó y luego, sobre ella, se depositó la segunda capa, la cual sufrió el mismo tratamiento. Este tratamiento es necesario para evitar la disolución de la primera capa al depositar la segunda capa.

2.b) Síntesis de xerogeles

Además de films, se sintetizaron xerogeles con el objeto de obtener material en polvo para realizar ATD/TG. Los xerogeles se prepararon depositando 1 ml de

solución en una cápsula de Petri, se dejaron secar y se rasparon para obtener un polvo.

Finalmente, para evaluar por espectrometría infrarroja (FTIR) se depositó una gota de solución sobre una pastilla de KBr. Las pastillas así preparadas se analizaron por FTIR antes y después de la estabilización y calcinación para determinar la presencia de material orgánico.

3) Condiciones de síntesis

3.a) Condiciones de síntesis de los films del capítulo III

Los films macroporosos se sintetizaron en diversas condiciones de temperatura, velocidad y humedad para estudiar la variación de la morfología en función de estas variables. También se analizó el efecto del postratamiento y la posibilidad de obtener paredes nanocristalinas modificando el tiempo y la temperatura de calcinación. En el capítulo III se presentan las condiciones de síntesis para cada caso en particular.

3.b) Condiciones de síntesis de los films del capítulo IV

Para estudiar la posible existencia de una mesoestructura en las paredes de los films macroporosos, se sintetizaron tres tipos de films: compactos (FC), opacos (FO) y transparentes (FT). Las condiciones de síntesis se presentan en la tabla 3.

Film	Sol	V (mm/s)	T (°C)	% HR
FC	TC1	2	30	40
FO	TP22	2	50	45
FT	TP22	2	30	45

Tabla 3. Condiciones de síntesis de los films del capítulo IV.
V: velocidad de dip coating; T: temperatura del sol; %HR: humedad relativa dentro de la cámara.

Estos films fueron estabilizados (1 día a 50% HR + 1 día a 60°C + 1 día a 130°C) y luego calcinados durante 2 hs a 250°C en un horno tubular.

3.c) Condiciones de síntesis de los films del capítulo V

Los sistemas multicapa están formados por una capa macroporosa de TiO₂ con PEG2K (denominada capa M) y una capa mesoporosa de TiO₂ con F127 (llamado film TF) o de SiO₂ con diversos surfactantes: Brij 56 (film SA), Brij 58 (film SB), CTAB (film SC) o F127 (film SF). Las condiciones de síntesis y post-tratamiento (denominado TT en la tabla 4) de cada monocapa se detallan en la tabla 4.

Monocapa	Sol	Óxido	Surfactante	T(°C)	V (mm/s)	% HR	TT
M	TP23	TiO ₂	PEG2K	30	0.5	50	E + C1
TF	TF1	TiO ₂	F127	35	2	50	E + C2
SA	SA1	SiO ₂	Brij 56	25	1.8	50	E + C3
SB	SB1	SiO ₂	Brij 58	25	1.8	50	E + C2
SC	SC1	SiO ₂	CTAB	25	2.5	50	E + C2
SF	SF1	SiO ₂	F127	25	1.8	50	E + C2

Tabla 4. Condiciones de síntesis de las monocapas del capítulo V.

- E: estabilización (2 días a 50% HR + 2 días a 60°C + 2 días a 130°C)
- C1: calentamiento a 1°C/min hasta 250°C + 2 hs a 250°C + enfriamiento en horno.
- C2: calentamiento a 1°C/min hasta 350°C + 2 hs a 350°C + enfriamiento en horno.
- C3: 3 hs a 200°C + extracción del surfactante en solución 0.01 M de HCl en etanol (films sumergidos durante 24 hs).

4) Caracterización de los materiales obtenidos

Los materiales obtenidos se caracterizaron por diversas técnicas, tanto en laboratorios del CAC como en el INQUIMAE (UBA).

Se realizó un análisis térmico diferencial (ATD) junto con una termogravimetría (TG) a polvo obtenido a partir de un xerogel. Se empleó una rampa de calentamiento de 1°C/min, desde 25 hasta 500°C. El equipo utilizado fue un Shimadzu DTG-50, perteneciente a la UAF (CAC).

Se estudió la estructura de films mesoporosos y la cristalinidad de films macroporosos por difracción de rayos X (DRX) en el INQUIMAE. Los films (sobre sustratos de vidrio) se colocaron directamente en el equipo para su análisis. Los difractogramas se tomaron en el modo θ -2 θ usando un goniómetro convencional Philips PW 18200, con un tubo de cobre (radiación CuK α de $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Los films mesoporosos se analizaron a bajo ángulo (entre 1 y 4°2 θ) mientras que los films macroporosos se estudiaron entre 10 y 50°2 θ .

La morfología macroporosa se estudió principalmente por microscopía electrónica de barrido (MEB). Los films se observaron con un microscopio Philips 515, perteneciente a la UAQ (CAC). Con este equipo también se realizaron análisis por espectroscopía dispersiva en energía (EDS), ya que el microscopio posee un EDAX[®].

Se utilizó microscopía electrónica de transmisión (MET) para observar las mesoestructuras. Las imágenes se obtuvieron con un equipo Philips EM 301, perteneciente al CMA (FCEN-UBA) y con un equipo Philips CM 200, de la UAM (CAC). Las muestras se obtuvieron raspando films y depositando el polvo sobre grillas FORMVAR cubiertas de oro o cobre. El análisis de las imágenes se realizó con los programas Image[®] e ImageJ[®].

La eliminación del agente estructurante y la adsorción de moléculas orgánicas se siguió por espectrometría infrarroja (FTIR) en modo transmisión. Se utilizó un equipo Nicolet Magna 560 con un detector MCT-A. Se observó el material orgánico presente en films o en el material depositado sobre una pastilla de KBr, siguiendo las bandas ν_{CH} simétrica y antisimétrica entre 2800 y 3000 cm^{-1} .

Se realizaron medidas de adsorción de N₂ (método BET) sobre 16.7 mg de polvo obtenido raspando films macroporosos (calcinados a 250°C por 2 horas). (Micromeritics ASAP 2010).

Para estudiar la adsorción de moléculas orgánicas que formen complejos coloreados con el Ti (IV) se empleó un espectrofotómetro UV-Vis Hewlett Packard 8453. Los films se colocaron directamente en el contenedor de la muestra (films idénticos se utilizaron como blanco para evitar efectos de interferencia debidos al espesor del film). Los dos espectrómetros (FTIR y UV-VIS) pertenecen a la UAQ.

Por último, para determinar espesor e índice de refracción de films transparentes porosos (FT) y no porosos (FC), se depositaron films sobre silicio y se estudiaron por elipsometría con un equipo Sentech SE 400 (modalidad ángulo múltiple sobre sustrato homogéneo) en INQUIMAE. La longitud de onda del láser es 633 nm.

Abreviaturas utilizadas en este trabajo:

ATES: 3-aminopropil trietoxisilano
ATD: Análisis térmico diferencial
ButOH: Butanol
DRX: Difracción de rayos X
EDS: Espectroscopía dispersiva en energía
EO: Óxido de etileno
EtOH: Etanol
FTIR: Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
HR: Humedad relativa
MEB: Microscopía electrónica de barrido
MET: Microscopía electrónica de transmisión
PEG2K: Polietilenglicol, Mw = 2000
PEG4K: Polietilenglicol, Mw = 4000
PEO: poli (óxido de etileno)
PO: Óxido de propileno
PPO: poli (óxido de propileno)
T: Temperatura del sol
TEOS: Tetraetóxido de silicio
TEOT: Tetraetóxido de titanio
TG: Termogravimetría
UV-Vis: Espectroscopía ultravioleta-visible
V: Velocidad de dip coating

Capítulo III. Textura macroporosa

Los sistemas en estudio en este capítulo son particularmente interesantes debido a la posibilidad de obtener films delgados (espesor menor a 1 μm) macroporosos de TiO_2 de forma controlada. Se busca obtener, de manera reproducible, poros pasantes, verticales y de tamaño controlado, en la escala del micrometro y, eventualmente, paredes cristalinas. Para ello, es esencial comprender el mecanismo de formación de los poros y determinar cómo influyen las características químicas del sistema en la textura final.

En el capítulo I se comentó brevemente que Nakanishi y colaboradores estudiaron la influencia de las variables de síntesis sobre la textura macroporosa. Sus observaciones en sistemas similares a los estudiados en este trabajo, abarcaron cada una de las variables de forma aislada, mientras que en este capítulo se intentará encontrar una ventana de procesamiento que incluya todas las variables de síntesis, para poder obtener tendencias que ayuden a la comprensión de los procesos que intervienen en la formación de estos films. Este punto es clave para poder diseñar métodos de síntesis reproducibles ya que, en el caso particular de films delgados, las ventanas de procesamiento son estrechas por la gran influencia del proceso y el ambiente. Además, es escasa la información existente acerca de las etapas intermedias en la formación de los poros, desde la solución hasta el film cerámico.

En esta sección se analizará el mecanismo de formación de los macroporos y se investigará la forma de controlar la textura mediante la síntesis y el post-procesamiento de los films. La textura macroporosa se caracterizará mediante MEB, EDS, FTIR, DRX y ATD/TG.

1) Síntesis de films macroporosos de TiO_2

Los films cerámicos porosos pueden obtenerse por diversas técnicas, como se comentó en el capítulo I. En este capítulo, se presenta la síntesis por dip-coating de films macroporosos de TiO_2 combinando el método sol-gel con técnicas de separación de fases en forma controlada. Al utilizar esta estrategia de síntesis, se logra un "patterning químico" de los films cerámicos.

Una característica muy importante de los films obtenidos con este procedimiento de síntesis es que, si la estructura macroporosa está bien desarrollada, los poros son pasantes. En la figura 21 se muestra una micrografía de MEB de un film macroporoso depositado sobre un sustrato de vidrio, con poros pasantes y paredes de TiO_2 amorfo. Se observa mediante EDS que el titanio se encuentra en la pared del film (figura 21.a), mientras que no está presente en el interior de los poros (figura 21.b).

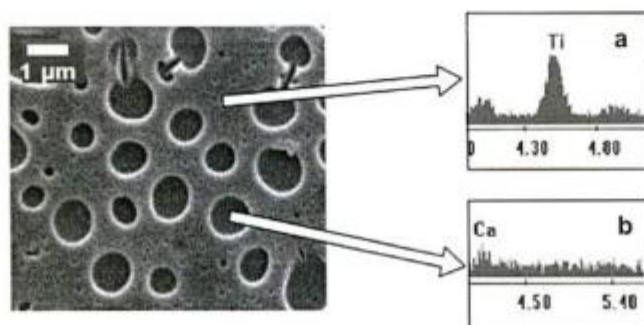


Figura 21. Micrografía MEB de un film macroporoso y análisis de EDS correspondientes a: a) la pared; b) el interior de un poro.

Además, utilizando esta estrategia de síntesis, se puede modificar la textura obtenida en la escala del micrometro mediante la variación del diseño de la solución, el procesamiento y el post-procesamiento de los films. Los resultados de la literatura son

difíciles de reproducir debido al gran número de variables involucradas; es por ello muy importante estudiar el efecto de cada variable (y los efectos cruzados) sobre la textura para poder obtener film macroporosos sin grietas de forma reproducible.

La figura 22 ejemplifica que, variando de las condiciones de síntesis y post-tratamiento, pueden obtenerse films transparentes (sin macrotextura) (figura 22.a); con poros de distinto tamaño: 0.1 μm (figura 22.b) o 1 μm (figura 22.c); con macrogrietas (figura 22.d) y/o con microgrietas (figura 22.e).

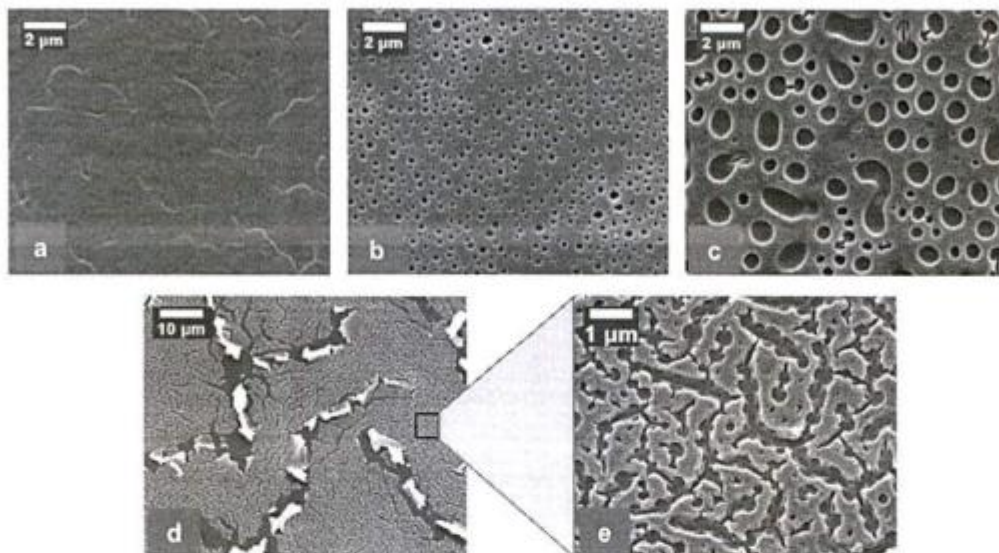


Figura 22. Diversas texturas que pueden obtenerse en función de las variables de síntesis, procesamiento y post-procesamiento.

Por lo comentado anteriormente, es muy importante dilucidar el papel que cumplen cada una de las variables involucradas en la formación de un film, desde la preparación de la solución hasta la obtención del cerámico poroso.

El proceso de síntesis de un film puede dividirse en cuatro etapas: el diseño de la solución, el procesamiento, el post-procesamiento o estabilización y la calcinación. A continuación se describen las variables involucradas en cada una de estas etapas, que se encuentran esquematizadas en la figura 23.

- 1) **Diseño de la solución.** La composición de las soluciones de partida es un factor determinante de la textura. Las relaciones molares existentes entre los distintos componentes de la solución modifican la química sol-gel (reacciones de hidrólisis-condensación) y afectan la macroporosidad. La relación $h = \text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ se utiliza para controlar la hidrólisis-condensación de los Ti-oxo polímeros; la relación $p = \text{H}^+/\text{Ti}$ sirve para regular la condensación; la cantidad y el peso molecular del PEG también influyen en la macroporosidad. Se ha encontrado que en los sistemas con PEG2K, la separación de fases se ve favorecida frente a los sistemas con PEG4K, en los cuales es difícil evitar la aparición de grietas. El tipo de solvente es otro parámetro que modifica la textura macroporosa. Los sistemas estudiados fueron descriptos en el capítulo II.
- 2) **El procesamiento.** Las variables de procesamiento que deben controlarse para obtener films macroporosos son la velocidad de dip coating (V); humedad relativa dentro de la cámara (HR) y la temperatura del sol (T). Como se comentó anteriormente, los rangos de variación de cada parámetro que se estudiaron son los siguientes: V entre 0.2 y 2 mm/s; HR entre 30 y 70%; T entre 25 y 50°C. En la mayoría de los casos, las variables ejercen efectos cruzados, por lo cual es necesario un estudio exhaustivo para comprender

cómo influye cada una en el desarrollo de la textura. Inmediatamente luego de la operación de dip coating, se obtienen *films híbridos* PEG/TiO₂. Los films híbridos macroporosos son opacos porque los poros dispersan la luz, mientras que los films híbridos sin textura observable por MEB son transparentes.

- 3) **El post-procesamiento o estabilización.** Los films híbridos son sometidos a distintas etapas de estabilización, con humedad y rangos de temperatura controlados, para facilitar la consolidación de la estructura y evitar la formación de grietas. Después de este tratamiento se obtienen los llamados *films estabilizados*, que pueden ser sometidos al tratamiento térmico para eliminar el polímero y, eventualmente, para cristalizar las paredes del film.
- 4) **La calcinación.** Es el último paso para poder obtener *films cerámicos* porosos. Deben controlarse la atmósfera, la velocidad de calentamiento, la temperatura final y el tiempo de calcinación, para evitar la formación de microgrietas por la contracción (impedida por el sustrato) y la cristalización.

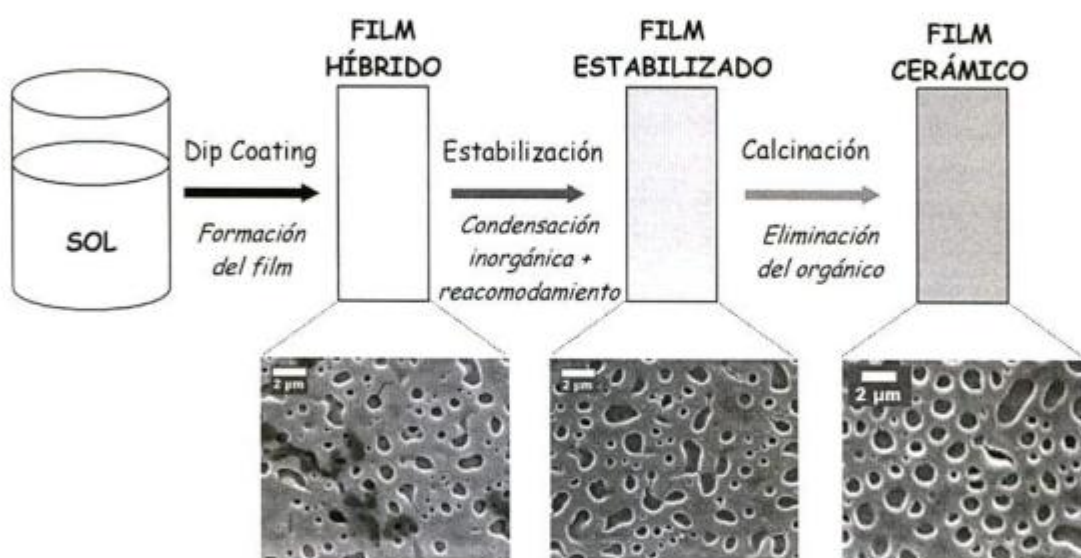


Figura 23. Etapas necesarias para la obtención de films cerámicos porosos.

El objetivo de este capítulo es la resolución de tres problemas, para poder diseñar reproduciblemente films delgados macroporosos de TiO₂:

- a) cuáles son las características de los films en cada etapa del procesamiento;
- b) cómo se forman los macroporos y
- c) cómo influyen las variables de la solución, de procesamiento y de post-procesamiento en la textura final.

2) Eliminación de los componentes orgánicos

2.1) Análisis térmico

Inmediatamente después de la síntesis se obtienen films híbridos, compuestos por el esqueleto inorgánico y el molde orgánico, además de residuos como ácido y solvente. El orgánico debe eliminarse sin dañar el esqueleto inorgánico ni la textura macroporosa. Para ello, es importante determinar la temperatura necesaria para la eliminación del PEG y así optimizar el proceso de calcinación. Se estudió la

descomposición del PEG2K en el sistema TP22 mediante análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimetría (TG).

Se realizó un análisis térmico de un xerogel híbrido en polvo (formado por evaporación del solvente en condiciones similares a las necesarias para obtener films) para estimar la temperatura de eliminación del PEG2K. Se utilizó una rampa de calentamiento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en atmósfera de aire. Los resultados del análisis se presentan en la figura 24, donde se observa un pico exotérmico entre 230 y 270°C , que puede ser atribuido a la descomposición del PEG; asociada a este pico se observa por TG una pérdida de masa de aproximadamente el 20%. La pérdida de masa (10-12% de la masa inicial) antes de los 100°C se debe a la salida de solvente poco ligado (etanol y agua) y el pequeño pico exotérmico en $\sim 150^{\circ}\text{C}$, acompañado con un porcentaje de pérdida de masa de un 8-10%, se atribuye a la pérdida de moléculas pequeñas (ROH y ROR) debido al progreso de la condensación del TiO_2 y a los primeros pasos en la descomposición del PEG [65]. No se observa la cristalización del TiO_2 calentando el material a $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 500°C , aunque podría estar presente. La cristalización se estudiará posteriormente, en este capítulo, mediante DRX.

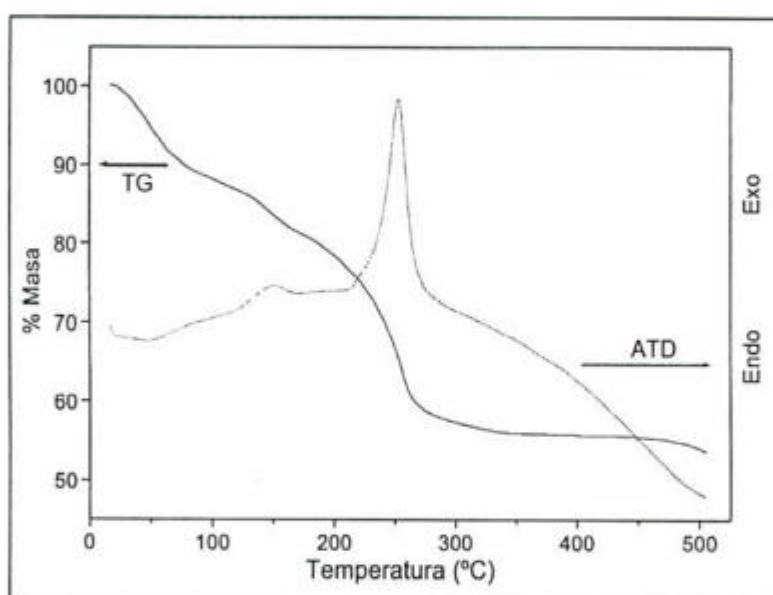


Figura 24. Análisis térmico de xerogel TP22. Velocidad de barrido: $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Los resultados obtenidos son comparables a los reportados en [66] para un sistema similar, con tetraisopropóxido de titanio (TiPT) y un surfactante no iónico (P123)^{*}, en una relación 1.5 grupos EO por cada Ti, aproximadamente (para el sistema TP22, la relación EO/Ti es cercana a 1). En el sistema con P123 y TiPT se informó que entre 20 y 170°C se pierde el 5% de la masa inicial (debido a la partida del solvente poco ligado), de 170 a 270°C se produce una fuerte pérdida de masa (41%), acompañado de un pico exotérmico correspondiente a dos etapas: 1) condensación de los oligómeros de Ti, con eliminación de ROH y ROR; 2) ruptura al nivel de la cabeza alcohólica del polímero y formación de grupos carboxilato. Finalmente, de 270 a 400°C , son eliminados de los grupos carboxilato complejantes del Ti (IV) y esta leve pérdida de masa también es detectada por TG.

^{*} P123: $\text{H}-(\text{EO})_{20}-(\text{PO})_{70}-(\text{EO})_{20}-\text{OH}$, con $\text{EO}:(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)$, grupo hidrofílico; $\text{PO}:(-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-)$, grupo hidrofóbico.

Además, Lattimer [65] estudió la descomposición térmica del PEG2K por MALDI-MS^{*} y por CI-MS^{*} y encontró (en atmósfera inerte) que a partir de 150°C comienzan a romperse los enlaces C-O y, a partir de 250-300°C, se rompen los enlaces C-C. A temperaturas bajas (150°C) los productos de la descomposición predominantes son oligómeros con grupos terminales hidroxilo (OH) y etil-eter (C-O-C). A temperaturas mayores a 250°C, en los pirolizados son más abundantes los grupos terminales de tipo etil-eter y vinil-eter (C=C-O-C), estos últimos debido principalmente a la deshidratación de los grupos terminales hidroxilo.

Las descomposiciones estudiadas en esta sección también pueden seguirse por FTIR del material híbrido (sin calcinar, con PEG) a medida que es sometido al tratamiento térmico. Con esta técnica puede estudiarse la eliminación del PEG con el tiempo y la temperatura, y a la vez pueden obtenerse micrografías de MEB de los films correspondientes para evaluar la evolución de la textura macroporosa. Estos estudios se presentan a continuación.

2.2) Evolución de la macroporosidad en el tiempo y con la temperatura

Uno de los objetivos de esta sección es estudiar los materiales híbridos, compuestos por el esqueleto inorgánico y el PEG, para optimizar la eliminación del molde orgánico y entender el mecanismo de formación de los macroporos. Se realizaron dos estudios: en el primer experimento, se siguió la evolución de la morfología macroporosa desde temperatura ambiente hasta 350°C; en el segundo experimento, se observó el cambio en la textura con el tiempo a una temperatura constante de 200°C. Los resultados se analizaron, en forma simultánea, por MEB y FTIR. De esta forma, se pudo determinar la presencia de PEG en el film, al mismo tiempo que se observó la evolución de la textura en el tiempo y con la temperatura. El objetivo de estos experimentos es múltiple: estudiar la evolución morfológica de los macroporos en el tiempo y con la temperatura, determinar el intervalo de temperatura para el cual el PEG es eliminado y analizar el tipo de tratamiento térmico necesario para obtener films porosos, sin material orgánico ni microfisuras.

Para estudiar estas cuestiones se tomó un sistema modelo: TP22 (con PEG2K) (ver capítulo II). Primero se observó la formación de macroporos en films realizados con PEG4K pero luego este sistema se descartó al obtenerse mejores resultados en diversas condiciones de síntesis con el PEG2K. Se sintetizaron varios films por dip coating en iguales condiciones de humedad, temperatura y velocidad, y se prepararon pastillas de KBr con una gota de sol TP22 depositada sobre cada pastilla para el análisis por FTIR. Es necesario preparar el film sobre la pastilla de KBr ya que ésta es transparente a la radiación IR y permite observar claramente las bandas de vibración del PEG. Los sistemas film-pastilla son análogos; se realizaron a partir de la misma solución y sufrieron idénticos tratamientos térmicos.

Los films y pastillas tratados térmicamente se caracterizaron respectivamente por MEB y FTIR. Por MEB se observó, directamente sobre los films, la textura porosa (forma y tamaño de los poros, presencia de macro y/o microgrietas) y por FTIR se estudió la disminución de la banda de vibración de enlaces C-H del polímero^{*}: se midió el área remanente de la banda (A) y se la comparó con el área de la banda antes del tratamiento (A₀). De esta forma se tiene una idea semicuantitativa de la presencia de PEG en el material híbrido.

* MALDI-MS: matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectroscopy.

* CI-MS: direct probe chemical ionization.

* Banda de vibración centrada en 2900 cm⁻¹, formada por la superposición de ν_{CH} simétrico (en 2875 cm⁻¹) y antisimétrico (en 2920 cm⁻¹) [67].

2.2.1) Evolución de los poros con la temperatura

Para comprender el mecanismo de formación de los macroporos, se realizó el estudio del cambio en la textura al aumentar la temperatura. En la figura 25 se muestra la evolución en la morfología de los poros para un film en el sistema TP22 y los espectros de FTIR correspondientes (obtenidos para pastillas), desde 75 hasta 350°C. Los films y las pastillas se mantuvieron a cada temperatura durante 30 minutos, y los tratamientos térmicos realizados fueron sucesivos. Todos los films son opacos, lo cual implica que la separación de fases se produce aún antes de los tratamientos térmicos, como se comentó anteriormente. En las micrografías de la figura 25 se observa una superficie difusa con poros incipientes a 75°C, que evolucionan hacia poros más redondeados y definidos a 200°C. Los cambios en la textura se ven acompañados por el descenso del área de la banda de vibración de los enlaces C-H del PEG, muy marcado entre 200 y 250°C. Al aumentar la temperatura a 350°C, se generan microgrietas en los films.

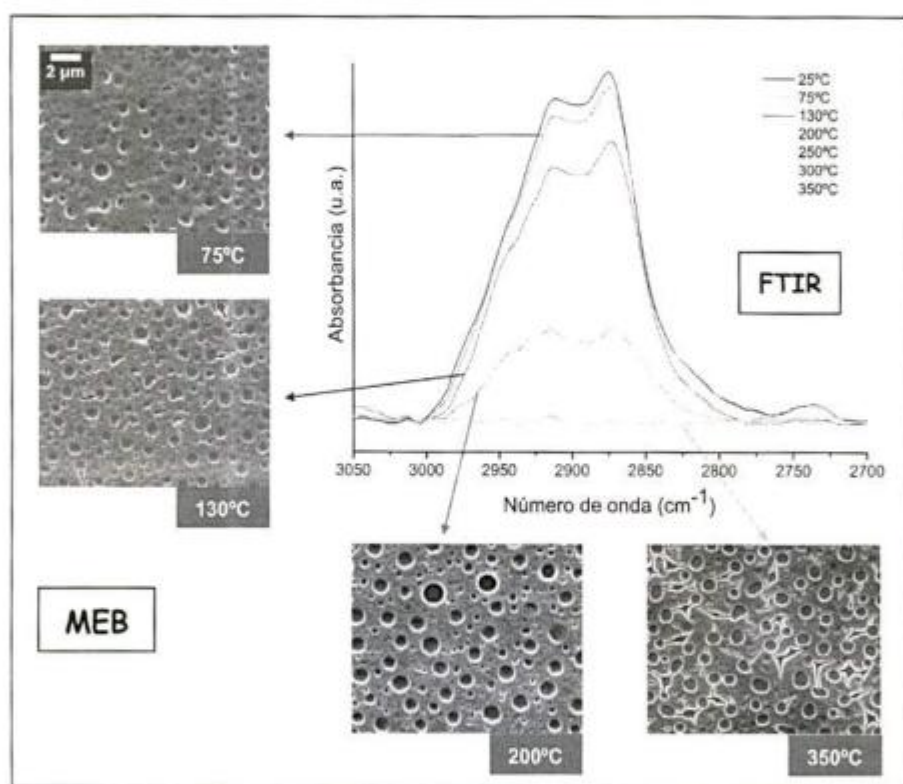


Figura 25. Descenso de la banda ν_{CH} del PEG2K con la temperatura. V: 0.375 mm/s; T: 40°C; HR: 50%. Las fotos están en la misma escala.

En la figura 26 se observa la fracción A/A_0 , expresada en porcentaje, de las bandas ν_{CH} de $-CH_2-$ y $-CH_3-$ (superpuestas en la región comprendida entre 2800 y 3000 cm^{-1}) en función de la temperatura. Estas bandas corresponden a las vibraciones de los grupos metileno del PEG y a las vibraciones del EtOH y de los grupos Ti-OEt que han quedado sin hidrolizar [67]. A partir de este gráfico se determinó que existen dos etapas: 1) antes de 200°C, la disminución de la banda de vibración de C-H es leve y los poros comienzan a definirse (figura 25); 2) a partir del tratamiento térmico de 30 min a 250°C, no se detecta PEG en la pastilla analizada. Esto concuerda con los resultados de ATD. La disminución de ν_{CH} antes de 200°C puede deberse a la eliminación de EtOH residual y/o a la descomposición de grupos Ti-OEt durante el tratamiento térmico moderado. La descomposición del PEG se produce a $T > 200^\circ C$,

que se corresponde con el pico exotérmico centrado en 250°C obtenido por ATD (figura 24).

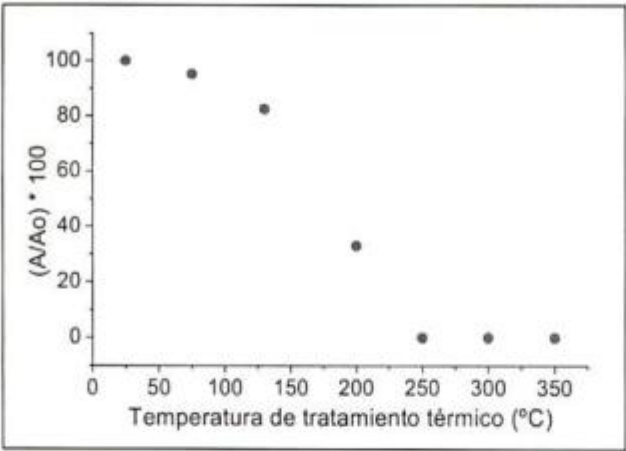


Figura 27. Fracción A/A_0 , expresada en porcentaje, de las bandas ν_{CH} en función de la temperatura. Films y pastillas se mantuvieron durante 30 minutos a cada temperatura. Las áreas se midieron entre 2800 y 3000 cm^{-1} .

El sistema en estudio presenta un ligero aumento en el tamaño de los poros con la temperatura, pero se deberían realizar más films en iguales condiciones para poder cuantificar el incremento en el tamaño de los poros con el tiempo y/o la temperatura.

A continuación se presentan, en la figura 27, algunos ejemplos del cambio en la morfología de los poros. Los films se sintetizaron a partir del sol TP22, a 50% de humedad relativa y a distintas temperaturas y velocidades de dip coating. Luego, se trataron térmicamente a 130°C (films híbridos estabilizados, con PEG) y se calcinaron a 250°C (films cerámicos).

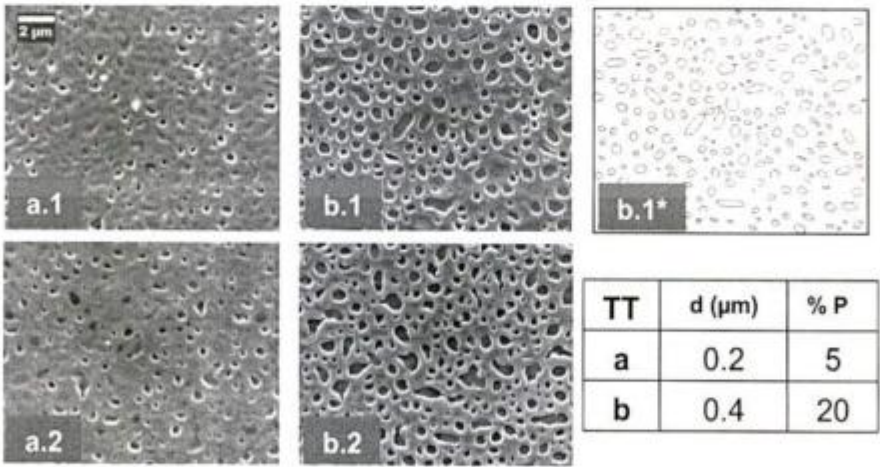


Figura 27. Micrografías de MEB. a) 1 día a 130°C; b) 1 día a 130°C + 2 hs a 250°C; Sistema 1: V: 0.5 mm/s; T: 25°C; sistema 2: V: 1 mm/s; T: 40°C. b.1*) Perímetro de los poros de la figura b.1. TT: tratamiento térmico; d: diámetro medio de poro; % P: porosidad. d y % P son valores promedio para los sistemas 1 y 2. Las fotos están en la misma escala.

Los films descriptos se analizaron con el programa ImageJ® (figura 27.b.1*) para estimar la porosidad (determinada como el área del arreglo geométrico de los poros sobre el área total) y el tamaño medio de poro. Al pasar de un film híbrido a uno

cerámico se observó un incremento de aproximadamente un 100% en el tamaño de los poros (de 0.2 a 0.4 μm) y un aumento de la porosidad del 400%. La macroporosidad final es del orden del 20%. En este sistema, existe una porosidad incipiente a 130°C, pero los poros aun no son pasantes a esta temperatura de tratamiento.

2.2.2) Evolución de los poros con el tiempo a 200°C

Para obtener más información y seguir la formación de la macroporosidad a temperatura constante, se estudió la evolución del sistema híbrido PEG/TiO₂ a 200°C en el tiempo, evaluando las imágenes de MEB y los espectros de FTIR obtenidos cada media hora, hasta 450 min. Se eligió esta temperatura ya que, tanto por ATD-TG (figura 24) como por FTIR (figura 25), se determinó que a partir de ~200°C comienza la descomposición del PEG. Se utilizaron films estabilizados a 130°C durante un día (sin EtOH residual o grupos Ti-OEt según se vio anteriormente), los cuales fueron sometidos a un tratamiento térmico a 200°C durante distintos tiempos en un horno tubular.

En la figura 28.a se observa que, con el paso del tiempo a 200°C, ocurre un fenómeno similar al que se produjo anteriormente al aumentar la temperatura. Los poros alargados y difusos, presentes a temperatura ambiente en los films híbridos estabilizados, tienden a redondearse con el tiempo (figura 28.b) y, a las 4 hs, se presentan bien definidos.

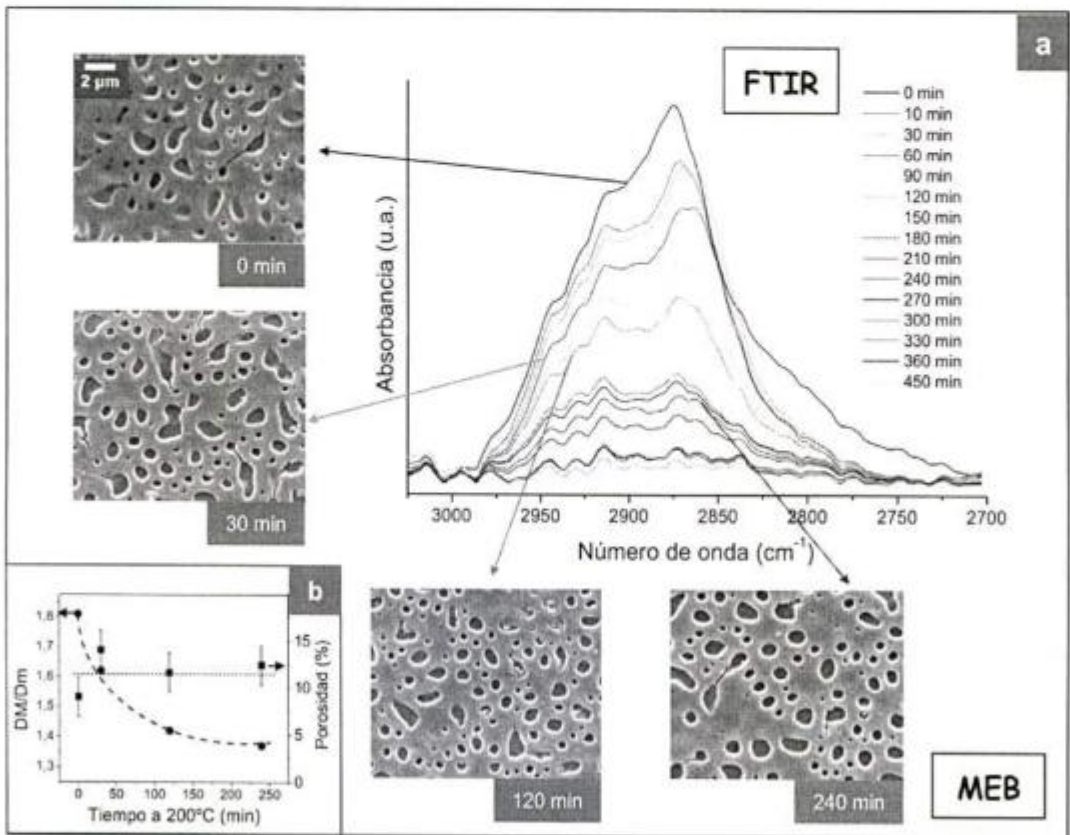


Figura 28. a) Descenso de la banda ν_{CH} del PEG2K con el tiempo a 200°C. Estabilización: 1 día a 130°C. V: 0.5 mm/s; T: 35°C; HR: 50%. b) DM/Dm en función del tiempo. Las fotos están en la misma escala.

Se midió, para cada micrografía de la figura 28.a, la relación entre el diámetro mayor (DM) y el diámetro menor (Dm) de los poros. Luego, se estimó la variación del cociente DM/Dm en el tiempo, desde DM/Dm = 1.8 para 130°C hasta DM/Dm = 1.35

para 240 min a 200°C (figura 28.b). Se concluye que los poros se redondean con el tiempo a 200°C. Además, se determinó el área de los poros con el programa ImageJ® para los mismos films. A diferencia de lo reportado por Kajihara [29], no se observan variaciones significativas en el área media de los poros con el tiempo a 200°C; las mediciones concuerdan en valores cercanos a $0.25 \pm 0.05 \mu\text{m}^2$ desde 0 hasta 240 min. La porosidad también fue analizada con este programa, obteniéndose un valor promedio de $12 \pm 2\%$ (figura 28.b).

A 200°C la pérdida de PEG es lenta; como se observa en la figura 29, a las 2 hs de tratamiento el área inicial de la banda de PEG disminuye en un 50% y después de 5 hs a 200°C, sólo queda un 10% de dicha banda. Por lo tanto, se puede obtener un film con macroporos desarrollados y sin fisuras con un calentamiento a 200°C.

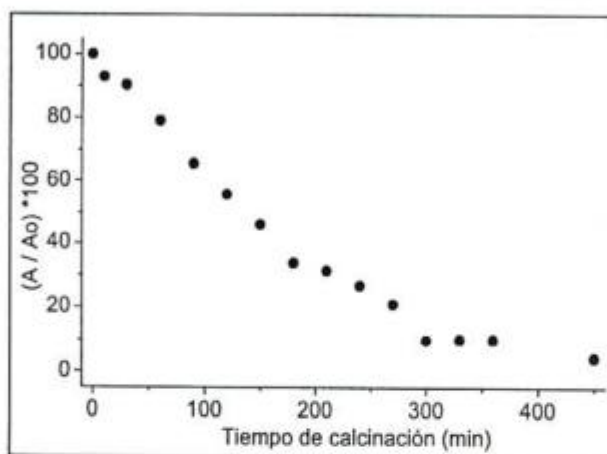


Figura 29. Fracción A/A_0 , expresada en porcentaje, de las bandas ν_{CH} del PEG2K en función del tiempo a 200°C. Las áreas se midieron entre 2750 y 3000 cm^{-1} .

Si se consideran en conjunto los dos experimentos (evolución de los poros con la temperatura y evolución con el tiempo a 200°C), se obtienen resultados que clarifican el mecanismo de formación de los macroporos. Los films recién depositados, a temperatura ambiente, son opacos, lo cual indica que la separación de fases se produce a baja temperatura, como se dijo anteriormente. A esto se suman las micrografías a 75 y 130°C de las figuras 25 y 27, en donde se observa la incipiente formación de los poros, y los experimentos en el tiempo a 200°C, donde los poros se ven bien definidos a 30 min a 200°C (figura 28), conservando en la estructura un 80-90% del PEG inicial (figura 29). Es decir, el sistema poroso se desarrolla en presencia del polímero. Al aumentar la temperatura o en el tiempo a 200°C, cuando el PEG se elimina, la porosidad se define y los poros se redondean.

En este contexto, es tentador pensar que es el solvente el que forma los poros, y que las paredes están constituidas por un complejo PEG-Ti-oxo similar al propuesto por Nakanishi [25]. Si bien se puede proponer de manera preliminar que el sistema es entálpico, no se puede afirmar a partir de estos experimentos únicamente que el PEG forma parte de las paredes. Se necesita una prueba complementaria de la interacción PEG-Ti-oxo en las paredes, que puede ser proporcionada por ejemplo por microscopía electrónica de transmisión, como se mostrará en el capítulo siguiente.

Durante la formación de la estructura porosa, la separación de fases implica un reacomodamiento de los Ti-oxo polímeros, lo que en los sistemas estudiados a 200°C se ve reflejado en el cambio de forma de los poros. Idealmente, los poros deberían ser redondos para minimizar la superficie expuesta. El proceso de reacomodamiento puede verse limitado si el film no posee la suficiente fluidez inmediatamente luego de la deposición, es decir, si se "endurece" antes de que sea posible la separación. El próximo paso es analizar cómo influyen las condiciones de síntesis sobre los procesos que posibilitan la microseparación de fases.

3) Influencia de las variables de proceso en la textura macroporosa

Al realizar un análisis global del proceso de formación de la macroporosidad, se encuentra que existe una competencia entre *separación* y *endurecimiento*. Según Kajihara y colaboradores [29-31], la morfología macroscópica de los films de TiO_2 queda determinada por las interacciones entre tres procesos:

- la reducción de fluidez (aumento de la viscosidad) del film debida a la evaporación del solvente,
- la condensación, acelerada por la evaporación del solvente (que aumenta la concentración de titanio) y la absorción de agua desde el ambiente y
- la separación de fases.

Del balance de las velocidades relativas de estos tres procesos resulta la separación de fases adecuada. Los dominios macroscópicos se desarrollan si el endurecimiento (por condensación inorgánica o por la evaporación rápida de solvente que genera un medio de viscosidad elevada) se produce después o en forma simultánea con la separación de fases. Si la gelación ocurre antes que la separación de fases, se obtendrán films sin macroporos ya que la red entrecruzada que forma el gel "congela" el sistema e impide una posterior separación de fases [31]. La velocidad de condensación debe ser moderada para permitir la formación del complejo PEG/TiO_2 [34].

Junto con la condensación y la separación de fases, en films debe considerarse también el efecto de la evaporación del solvente sobre la morfología macroscópica. La compatibilidad entre el complejo PEG/TiO_2 y el solvente disminuye a medida que el solvente se evapora durante la operación de dip coating, fenómeno que induce la separación de fases. Es, por lo tanto, fundamental el control de la velocidad de evaporación de la mezcla de solventes, cuyo componente mayoritario es el etanol.

Finalmente, para facilitar el acomodamiento de los Ti-oxo polímeros y obtener una textura macroporosa, se requiere una mínima fluidez del film durante el secado. Es importante evitar el secado prematuro para permitir que los oligómeros tengan movilidad y alcancen un grado de condensación alto y así evitar la formación de grietas. Dichas grietas se producen al generarse tensiones de tracción debido a la evaporación del solvente durante el secado y el tratamiento térmico [31].

Para obtener films macroporosos sin grietas, deben considerarse todos los fenómenos antes mencionados y las variables que los controlan. En esta sección se analizarán los efectos que producen la velocidad, la temperatura y la humedad sobre la condensación, la separación de fases y la reducción de la fluidez durante el depósito. Todos los films que se presentan en esta sección se encuentran estabilizados y calcinados a 250°C.

3.1) Velocidad de dip coating

La velocidad de dip coating (V) regula, principalmente, el espesor (e) de los films. Para sistemas sol-gel, se propone en la bibliografía que $e \propto V^{2/3}$ [36], de forma tal que films realizados a menor velocidad son más delgados que film realizados a mayor velocidad. La evaporación del solvente es más lenta si el film es más grueso; la figura 30 representa esquemáticamente los perfiles de concentración de solvente en función del tiempo para dos films de distinto espesor. Por lo tanto, el espesor debe controlarse cuidadosamente regulando la velocidad de dip coating, ya que la velocidad de evaporación del solvente es uno de los fenómenos involucrados en la separación de fases.

La figura 31 muestra resultados típicos de la variación de la textura con la velocidad V a temperatura (30°C) y humedad (50%) constantes, para el sistema TP22. Se observa que la formación de macroporos se ve favorecida a velocidades intermedias (0.5 - 1 mm/s), mientras que si la velocidad es muy baja (0.2 mm/s) o demasiado elevada (2 mm/s), se obtienen films sin macrotextura (transparentes).

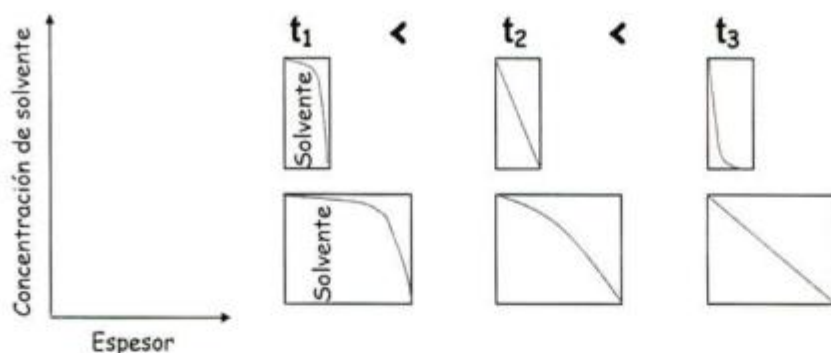


Figura 30. Esquema de la variación de la concentración de solvente a lo largo del espesor (ejes indicados a la izquierda) para films con diferente espesor a diferentes tiempos (t), para un régimen de difusión lineal semiinfinita (DLSI).

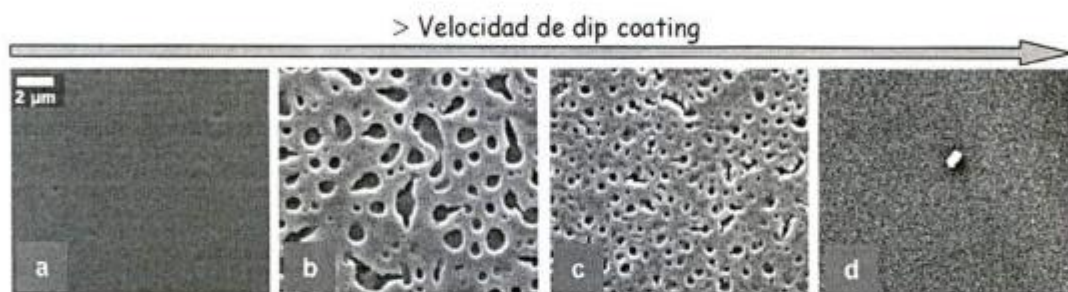


Figura 31. Films realizados a distinta velocidad. a) 0.2 mm/s; b) 0.5 mm/s; c) 1 mm/s; d) 2 mm/s. Sistema TP22; T: 30°C; HR: 50%. Las fotos están en la misma escala.

Un efecto observado en la mayoría de los sistemas es la disminución del tamaño de poros al aumentar la velocidad. A partir de las micrografías de MEB de las figuras 31.b y c, se obtuvo, con el programa ImageJ®, que el diámetro medio de los poros se reduce de 0.40 a $0.15 \pm 0.05 \mu\text{m}$ al aumentar la velocidad de 0.5 a 1 mm/s . Además, la separación posee distinta extensión, dado que la porosidad varía de 16 a $6 \pm 1\%$, respectivamente.

El efecto de la variación de la textura con la velocidad puede explicarse teniendo en cuenta el espesor resultante, y los consiguientes efectos sobre la evaporación y transporte del solvente a lo largo del film, y la viscosidad del medio.

- Para velocidades bajas, el film es más delgado, la cantidad de solvente a evaporar es menor, y por consiguiente, la evaporación es más rápida (figura 30). Por lo tanto, la viscosidad aumenta de manera relativamente rápida, y el sistema gelifica antes de que se produzca la separación de fases [30] (figura 31.a). Dado que el movimiento de los oligómeros se encuentra restringido por el aumento de viscosidad, y no por la formación de enlaces químicos (por condensación), la densidad de entrecruzamiento es baja como para que el film soporte la contracción. Luego, durante el secado y el tratamiento térmico, en muchos casos se forman grietas.
- Si la velocidad es alta, el efecto de la condensación es más significativo. Esto se debe a que la evaporación del solvente se encuentra limitada por la transferencia desde la superficie y, por lo tanto, si el film es más grueso el solvente permanecerá en el film por más tiempo. Films más gruesos pueden adsorber más agua del ambiente [33],¹ lo cual induce un mayor grado de hidrólisis y condensación y una

¹ Se puede usar la ecuación de Einstein-Smoluchowsky para estimar el camino libre medio de una molécula de agua que ingresa en un film fluido. Teniendo en cuenta que el coeficiente de difusión de H_2O en EtOH es de $D=0,56 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, considerando el espesor un film de $1\mu\text{m}$, y estimando que en un

rápida gelación. El film resultante puede tener textura, si la velocidad de condensación es menor que la velocidad de separación de fases (figuras 31.b y c) o puede no tener textura, si la condensación se adelanta a la separación (figuras 31.d).

Se concluye que, a humedad y temperatura constantes, los dominios macroscópicos se forman a una velocidad intermedia, para la cual ni el aumento de la viscosidad ni la condensación son remarcables frente a la separación de fases.

3.2) Temperatura del sol

Para optimizar la temperatura de síntesis de films macroporosos, se necesita una solución de compromiso. Por un lado, se debe facilitar la separación de fases por medio de la evaporación del solvente; esto se logra a mayor temperatura. Por otro lado, si la temperatura es demasiado elevada, dos fenómenos impiden una separación de fases eficaz: a) los componentes que deberían segregarse se vuelven más miscibles, y b) se acelera la condensación del Ti (IV). La evaporación del solvente está unida indisolublemente al espesor del film (ver arriba). Por lo tanto, para comprender los efectos de la temperatura sobre la textura, debe considerarse esta variable en conjunto con el espesor (es decir, con la velocidad de dip coating). El espesor es fundamental ya que films más gruesos mantendrán una mayor fluidez por más tiempo, como se presentó en la sección anterior. En la figura 32, se muestran las texturas obtenidas modificando la temperatura del sol, en conjunto con la velocidad.

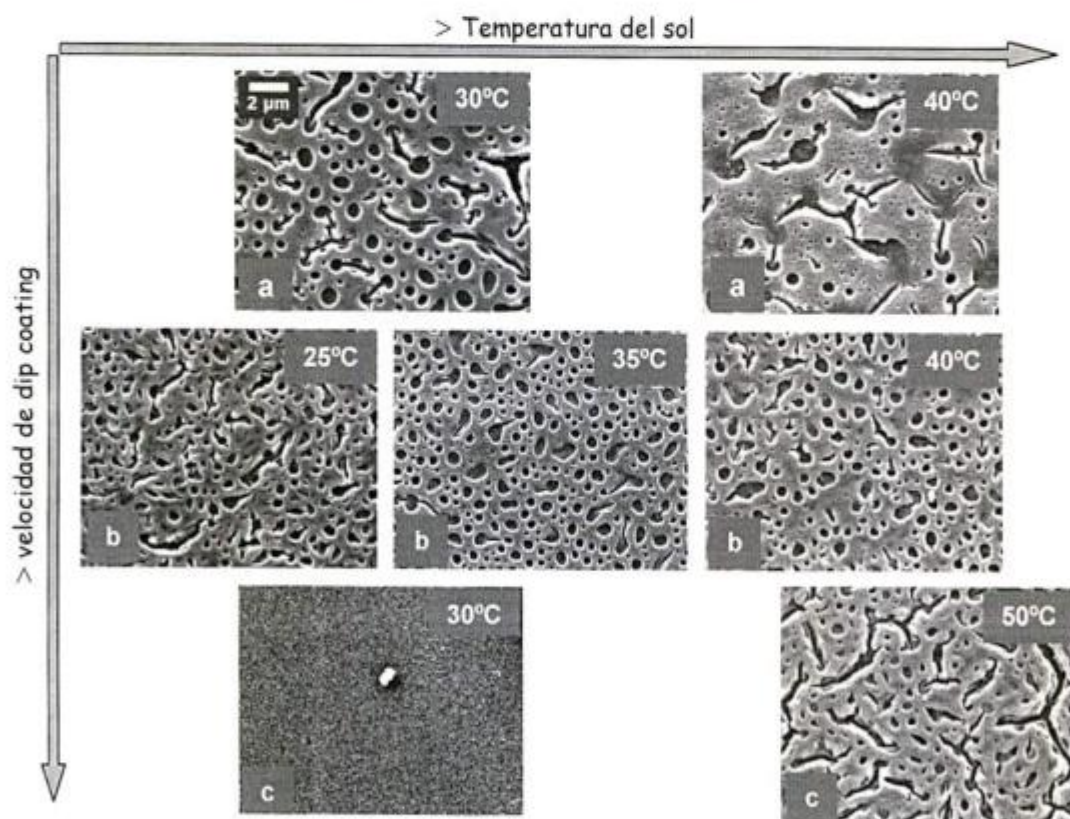


Figura 32. Films realizados a distinta temperatura de sol y velocidad. a) 0.3 mm/s; b) 0.5 mm/s; c) 2 mm/s. Sistema TP22; HR: 50%. Las fotos están en la misma escala.

medio parcialmente gelificado el D del agua puede disminuir a lo sumo hasta un 20% de su valor (Y. Nakashima, *American Mineralogist* 2001, 86, 132), el tiempo de difusión es inferior a 10^{-3} s. Se concluye que la difusión del agua no es un paso limitante en su incorporación a un film delgado en formación.

Los resultados experimentales muestran que para distintas velocidades de dip coating (y, por lo tanto, distintos espesores de films), la temperatura óptima es diferente; más alta para espesores mayores (realizados a mayor velocidad), en concordancia con lo expuesto anteriormente.

- Para los films más delgados (realizados a 0.3 mm/s), la temperatura más apropiada es 30°C (figura 32.a). A mayor temperatura (40°C), la evaporación del solvente es demasiado rápida (aumento rápido de la viscosidad) y, además, aumenta la velocidad de condensación¹. Por lo tanto, el reajuste necesario para generar la macroporosidad puede quedar "congelado".
- Para films más gruesos, realizados a 0.5 mm/s, la temperatura óptima asciende a 35°C. A temperaturas levemente más bajas (25°C), el solvente no se evapora lo suficientemente rápido como para dar lugar a que se produzca la separación de fases. A temperaturas más altas (40°C), la condensación se acelera e interrumpe la separación de fases, obteniéndose poros deformados (figura 32.b).
- Si la velocidad asciende a 2 mm/s, es necesaria una temperatura aún más alta (50°C) para facilitar la evaporación del solvente y obtener macroporos (figura 32.c).

La separación de fases requiere que haya poco solvente para inducir la separación, pero que sea suficiente como para mantener la fluidez del film y evitar el endurecimiento por aumento de viscosidad. Además, la velocidad de evaporación debe ser mayor a la velocidad de condensación de los oligómeros de TiO_2 para evitar la condensación prematura.

La temperatura influye tanto en la evaporación del solvente como en la condensación y en la separación de fases, de manera diferente.

- El aumento de la temperatura acelera la condensación de los oligómeros en los sistemas sol-gel [36]. Para obtener macroporos, el grado de condensación debe ser moderado. Aquí debe comentarse que la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ en los sistemas en estudio es menor a 1 y, además, el cociente H^+/Ti es 0.16. Por lo tanto, de no haber un aporte externo de H_2O desde la atmósfera, la velocidad de condensación es baja, al menos en los primeros estadios [39].
- La compatibilidad entre el complejo PEG/TiO_2 y la mezcla de solventes disminuye si se reduce la temperatura del sol [31]. Esto posibilita que la separación de fases se produzca con mayor velocidad respecto de la condensación a menor temperatura.
- Al aumentar la temperatura se incrementa la velocidad de eliminación del solvente, facilitando la separación de fases (a 40°C, el etanol se evapora tres veces más rápido que a 25°C [30]).

Se concluye que para el sistema TP22, las condiciones óptimas son temperaturas moderadas (30-35°C) para velocidades intermedias (0.5 mm/s). Más adelante se estudiará la posibilidad de obtener films porosos a temperatura ambiente, cambiando la composición de la solución inicial para modificar, a su vez, la velocidad de evaporación del solvente.

3.3) Humedad dentro de la cámara

La humedad ambiente puede ejercer tres efectos sobre el films durante la operación de dip coating y el secado: a) favorecer la condensación, b) promover la separación de fases y c) suprimir la evaporación del agua presente en la mezcla de solventes [33]. Primero se estudiará el efecto de la humedad durante el depósito y luego se verá que, para algunos sistemas, la humedad inmediatamente después del depósito puede utilizarse para evitar microgrietas.

¹ La velocidad de condensación del Ti (IV) sigue una cinética de tipo Arrhenius. Además, la velocidad de condensación es proporcional a la concentración de Ti (IV). Por lo tanto, al evaporarse el solvente, la velocidad de condensación debería aumentar. Como se ve, la temperatura tiene un doble efecto en la gelificación del sistema por condensación.

3.3.1) Efecto de la humedad durante el depósito

Los resultados experimentales (figura 33) muestran que la textura macroporosa depende fuertemente de la humedad dentro de la cámara. Se observa una clara tendencia a la separación de fases a menor velocidad y humedad; sin embargo, a valores bajos de ambas variables, se forman grietas. En la figura 33 se muestran films obtenidos para distintos valores de humedad, y el efecto que se produce si varía la velocidad de dip coating.

- Para films muy delgados, realizados a 0.2 mm/s (figura 33.a), se necesita una humedad relativamente alta (60%) para obtener macroporos. Si la humedad es menor (30 o 40%), se obtienen grietas para todos los espesores.
- Si el film es más grueso (0.5 mm/s; figura 33.b), la humedad necesaria disminuye a 50%; para ambientes más húmedos, la condensación se acelera y se obtienen films transparentes, sin poros.
- Films realizados a muy altas velocidades (2 mm/s; figura 33.c) son transparentes a menos que la humedad sea baja. Se observa que para 50% de humedad, la separación fue interrumpida por la gelación en una etapa muy temprana, generándose poros incipientes, muy pequeños.

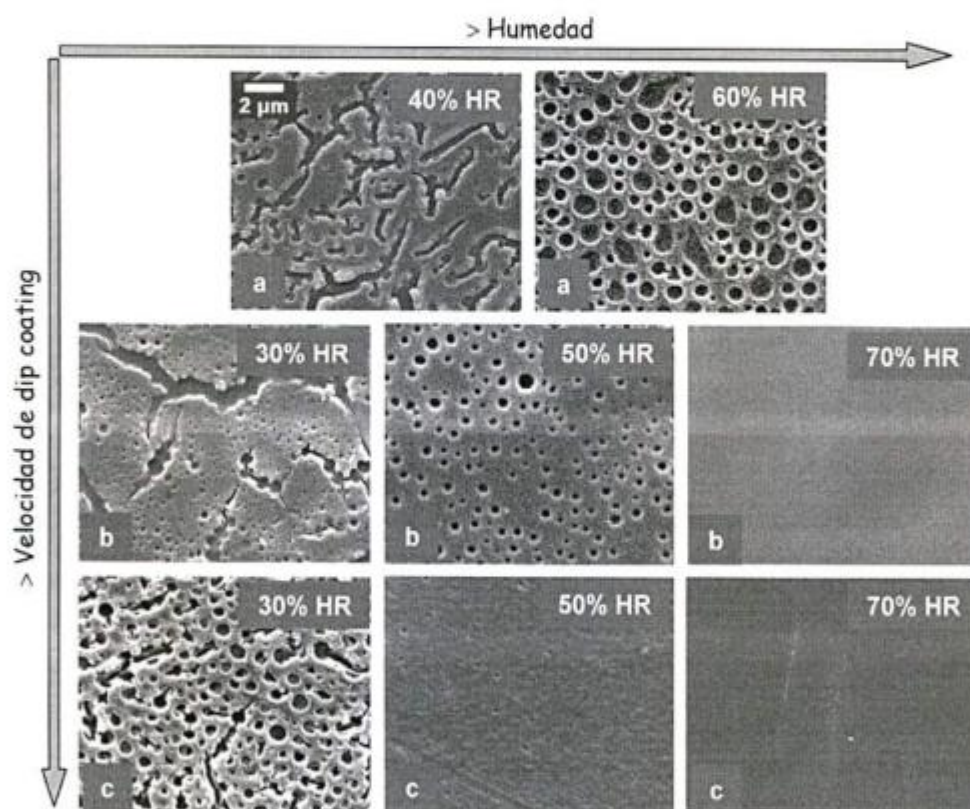


Figura 33. Films realizados a distinta humedad y velocidad. a) 0.2 mm/s; b) 0.5 mm/s; c) 2 mm/s. Sistema TP23; T: 30°C. Las fotos están en la misma escala.

Para analizar el efecto conjunto de la humedad y la velocidad, deben tenerse en cuenta las siguientes consideraciones:

- El film delgado absorbe agua del ambiente a HR > 40-50% [46].
- La velocidad de condensación aumenta al producirse la adsorción de agua desde el ambiente. En este sistema, la cantidad de agua inicial en el sol ($h = 0.83$) es mucho menor que la necesaria para completar la hidrólisis del precursor. Por lo tanto, muchos ligandos alcoxi permanecen sin hidrolizar y el agua del ambiente, al ingresar al film en formación, permite que se complete la hidrólisis y avance la condensación.

- En forma simultánea a la condensación, el aumento de humedad favorece la separación de fases. El incremento del número de grupos hidroxilo sobre las especies Ti-oxo, al progresar la hidrólisis del precursor, permite que el PEG forme puentes de hidrógeno con los oligómeros de TiO_2 , constituyendo el complejo PEG/ TiO_2 más fácilmente [30]. Luego, la adsorción de agua asiste la formación de dicho complejo que, a partir de cierto tamaño, se separa de la mezcla alcohol-agua debido a interacciones repulsivas.
- En este sistema, el componente mayoritario de la mezcla de solventes es etanol, cuya velocidad de evaporación es independiente de la humedad relativa. Sin embargo, la velocidad de evaporación del etanol disminuye con el tiempo debido al aumento de la concentración de etanol en la atmósfera del interior de la cámara.

A partir de los resultados experimentales, y teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, se concluye que si la humedad dentro de la cámara es baja, la condensación es inhomogénea y el film se agrieta. Por otra parte, si la humedad es demasiado elevada, la formación de los macroporos está regulada por la cantidad de agua que pueda adsorber el film. Debido a la gran reactividad del alcóxido de titanio, si la concentración de agua en el film es alta, la hidrólisis-condensación se producirá posiblemente antes que la separación de fases, por lo cual, si el film es grueso (alta V), la humedad debe ser moderada para impedir la gelación prematura. En films más delgados, la separación es posible antes que ocurra la gelación y se obtiene la textura macroporosa. Esto explica las tendencias observadas.

Por lo tanto, la velocidad óptima para obtener films macroporosos disminuye si aumenta la humedad dentro de la cámara de dip coating.

3.3.2) Efecto de la humedad después del depósito

Durante el secado se generan tensiones de tracción; si los films están poco condensados, no son suficientemente tenaces (debido al bajo grado de entrecruzamiento de la red inorgánica); por lo tanto, no soportan dichas tensiones y se agrietan. En la figura 34 se observan dos films sintetizados en las mismas condiciones, en el sistema TP41 (con PEG4K), pero uno de ellos no tiene grietas. Luego de la operación de dip coating, el film 35.b se colocó en una atmósfera saturada en vapor de agua durante unos segundos, permitiendo el ingreso de agua en el sistema. De esta forma, se favoreció la condensación del sistema y, luego del tratamiento térmico a 250°C , en el film 34.b no se observan las grietas presentes en el film 34.a, que no fue tratado con vapor.

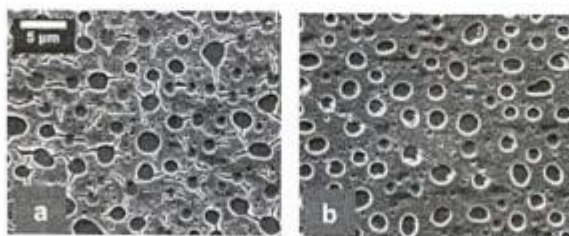


Figura 34. Films realizados en el sistema TP41.V: 0.375 mm/s; T: 40°C ; HR: 50%. a) Sin vapor; b) con vapor. Las fotos están en la misma escala.

Cabe destacar que en otros sistemas, como TP22 (con PEG2K), el agregado de vapor de agua acelera más la condensación que la separación de fases, obteniéndose films sin textura. En cambio, en sistemas con PEG4K, la separación de fases se acelera frente a la condensación, aun en atmósferas más húmedas, ya que la compatibilidad entre el PEG y el solvente disminuye a medida que aumenta el peso molecular del polímero inorgánico Ti-oxo (lo cual se explica con la teoría de Flory Huggins, ver capítulo I) [30]. Se concluye que, para sistemas con PEG4K, aplicar

vapor de agua inmediatamente después del depósito, puede utilizarse para evitar microgrietas al aumentar el grado de condensación del film.

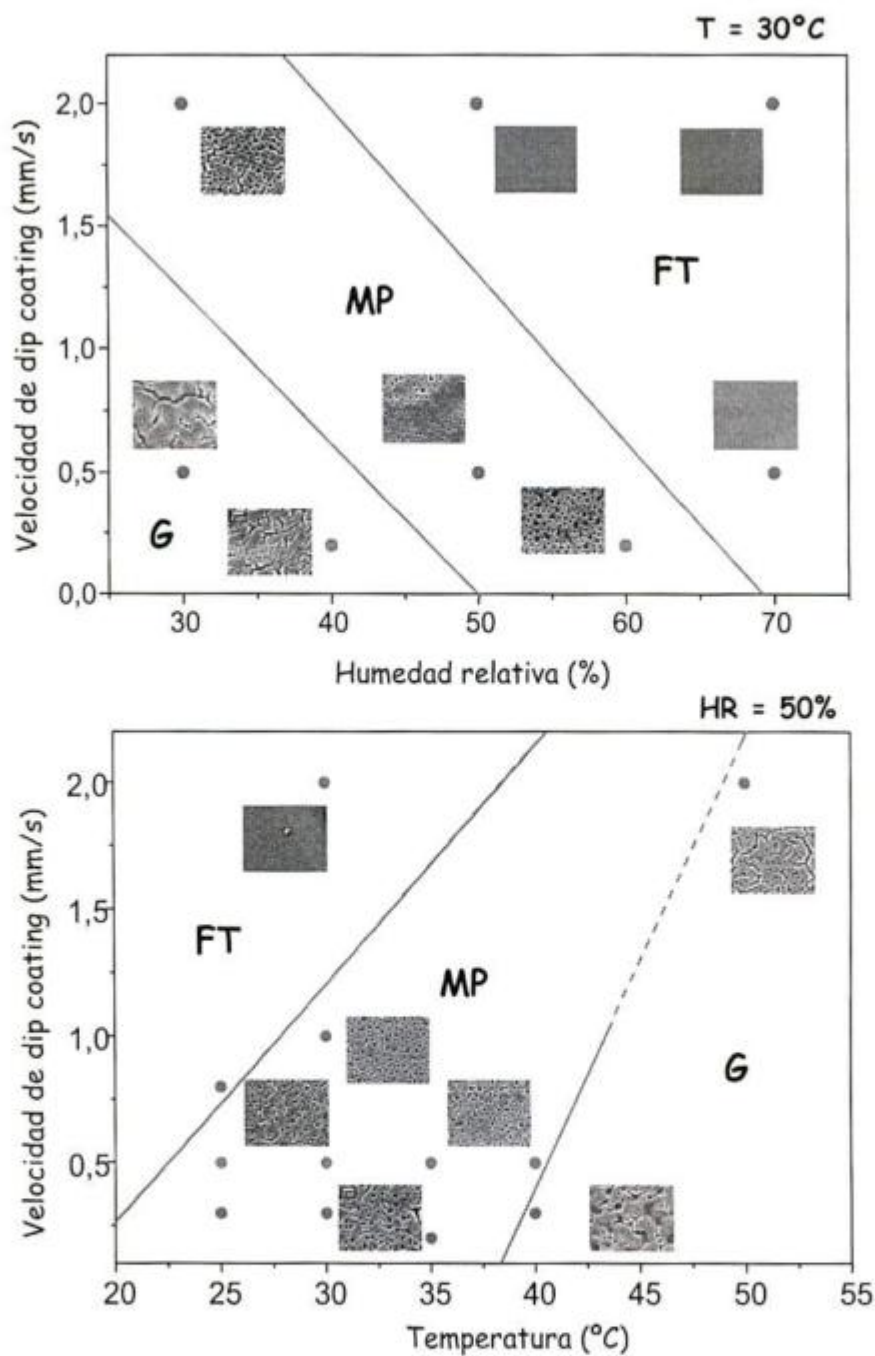


Figura 35. Ventanas de procesamiento para la obtención de film macroporosos.
MP: macroporos; G: grietas; FT: film transparente.

La influencia de las variables de procesamiento (V, T y HR) se resumen en la figura 35 para los sistemas con PEG2K. En el diagrama V vs. T se observa que, para humedad constante, la temperatura óptima para obtener films macroporosos varía con la velocidad, siendo más baja para films realizados a menor velocidad. Además, a temperatura constante, si aumenta la humedad dentro de la cámara de dip coating, la velocidad necesaria para obtener macroporos disminuye, como se observa en el diagrama V vs. HR. En general, los dominios macroscópicos se forman a una

velocidad de dip coating moderada, para la cual se ve favorecida la separación de fases frente a la gelación durante el depósito y el post-tratamiento.

Debe considerarse que, además de la estrecha ventana de procesamiento, también afectan a la textura macroporosa el diseño de la solución y el postratamiento de los films, como se estudiará en las próximas secciones.

4) Diseño de la solución

4.1) Modificación del solvente

El objetivo que se busca en esta sección es modificar la solución para obtener films macroporosos a temperatura ambiente, ampliando así la ventana de procesamiento. Según sugieren los experimentos de la sección 2 y la literatura [25], la textura macroporosa se obtiene al producirse la separación de fases entre el complejo PEG/TiO₂ y el solvente. Si la compatibilidad entre complejo y solvente disminuye, se favorecerá la separación y, por lo tanto, se obtendrán macroporos para condiciones de síntesis menos exigentes.

La solubilidad del PEG disminuye al aumentar la longitud de la cadena alquílica para el caso de alcoholes lineales [32]. Si el componente mayoritario de la mezcla de solventes es etanol (sistema TP22) la textura macroporosa se obtiene sólo en condiciones reducidas de temperatura, velocidad y humedad, como se mostró en la sección anterior. Si se reemplaza parte o la totalidad del etanol por un alcohol de cadena más larga, como n-butanol, se debería ver favorecida la separación de fases en un rango mayor de condiciones. Además, el butanol se evapora lentamente ($T_{eb}=117^{\circ}\text{C}$), lo que ayuda a mantener la fluidez del sistema por mayor tiempo, lo que también debería favorecer la separación de fases.

Para evaluar este comportamiento, se reemplazó el 50% en peso de etanol por n-butanol. El objetivo es sintetizar films porosos sin microgrietas a temperatura ambiente, modificando la velocidad de dip coating y la humedad dentro de la cámara. Se estudiaron por MEB films realizados en los sistemas TP22 (con etanol) y TP23 (reemplazando el 50% en peso de etanol con butanol, ver capítulo II), en iguales condiciones de síntesis. Todos los films se realizaron a 25°C y se calcinaron a 500°C durante 1 h (calentamiento a 1°C/min y enfriamiento en horno). En la figura 36 se ejemplifican los resultados obtenidos.

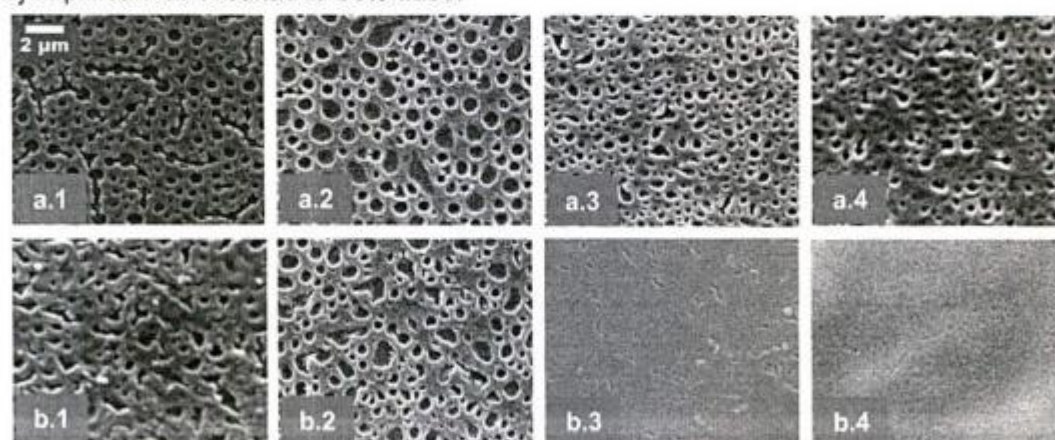


Figura 36. Films realizados a 25°C. a) Con butanol + etanol (TP23); b) con etanol (TP22). 1) V: 0.5 mm/s; HR: 40%; 2) V: 0.2 mm/s; HR: 60 %; 3) V: 0.5 mm/s; HR: 60 %; 4) V: 0.8 mm/s; HR: 60 %. Las fotos están en la misma escala.

Se observó una textura macroporosa más desarrollada en el sistema con butanol para todas las condiciones de síntesis. Como casos extremos, si la velocidad y la humedad son altas, en el sistema con etanol puro como solvente no se produce la

separación de fases (figuras 36.b.3 y b.4), mientras que, en las mismas condiciones, si ocurre la separación en el sistema con butanol + etanol (figuras 36.b.3 y b.4). Esto indica que la mayor incompatibilidad del complejo PEG/TiO₂ con un alcohol menos polar que el etanol puede utilizarse para ampliar las condiciones de síntesis de films macroporosos a temperatura ambiente.

4.2) Modificación de la cantidad y el peso molecular del PEG

En la bibliografía [30, 31] se indica que en sistemas con PEG4K la separación de fases se produce más rápidamente que en sistemas análogos pero con PEG2K. Este hecho podría utilizarse para obtener macroporos en condiciones menos exigentes que las necesarias para el sistema TP22 (con PEG2K, ~1 grupo EO por mol de Ti).

Se diseñaron dos soluciones: TP41 (~0.5 grupos EO/Ti), con PEG4K, y TP24 (casi 2 grupos EO/Ti), con el doble de PEG2K que el contenido en las soluciones TP22 y TP23 (ver capítulo II). Además, para realizar la solución TP24 se reemplazó el 50% en peso del etanol por butanol, en función de los buenos resultados obtenidos con el sol TP23, como se presentó anteriormente.

Resultados obtenidos con el sol TP41 se presentaron en la figura 34. En general, no se obtuvieron films sin microfisuras. Dado que la viscosidad aumenta más rápidamente debido al mayor peso molecular del PEG, es posible que la gelación sea puntual e inhomogénea y que, en consecuencia, se generen grietas en la mayoría de las condiciones de síntesis.

Con el sol TP24, los films obtenidos para velocidades de dip coating entre 0.2 y 1 mm/s, temperatura del sol de 30°C y 60% de humedad relativa, son similares a los de la figura 37. Estos films fueron estabilizados y calcinado durante 2 hs a 500°C para obtener paredes nanocristalinas. Se generaron grietas y no se observó separación de fases, probablemente, también en este caso, debido al rápido aumento de la viscosidad de los films.

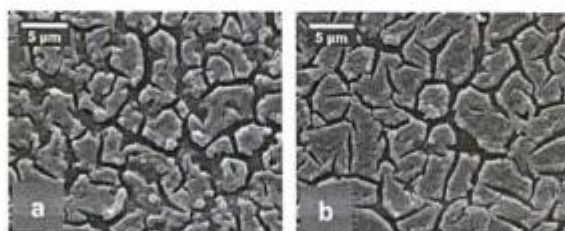


Figura 37. Micrografías de MEB de films obtenidos en el sistema TP24.
a) V: 0.2 mm/s; b) V: 1 mm/s.

Para poder obtener films en sistemas con PEG4K o con más cantidad PEG2K se deberían optimizar las condiciones de síntesis o utilizar sistemas más diluidos, de forma tal que el film conserve la fluidez el tiempo necesario para dar lugar a la separación de fases.

5) Envejecimiento del sol

Para disolver el PEG antes de sintetizar los films, la solución debe calentarse a 40°C durante 30 min. Este tratamiento, realizado muchas veces, produce el envejecimiento de la solución, que puede implicar la hidrólisis-condensación en una mayor proporción. Este fenómeno puede influir en la calidad de los films. Sin embargo, dado que en este sistema $h < 1$ y $p = 0.16$, no se espera que se produzca condensación masiva [39], a menos que el sol se exponga a atmósferas húmedas durante tiempos prolongados. Lo que podría ocurrir es un aumento del tamaño de los Ti-oxo polímeros al calentar el sol durante tiempos prolongados [47].

Se estudió el efecto del envejecimiento del sol TP22 calentando a 40°C y realizando films cada una hora. Los films se sintetizaron a 0.5 mm/s, 30°C y 40% HR y se calcinaron, previa estabilización, durante 2 hs a 250°C. Experimentalmente se observó que la solución sin envejecer es transparente; a las 4 hs a 40°C comenzaron a ser detectables pequeñas partículas en suspensión debido al progreso de la condensación del TiO_2 y la solución se tornó turbia. Sin embargo, este fenómeno no deterioró la calidad de los films, como puede observarse en la figura 38, donde se muestran films sintetizados con la misma solución envejecida a 40°C durante 30 min, 4 hs y 8 hs.

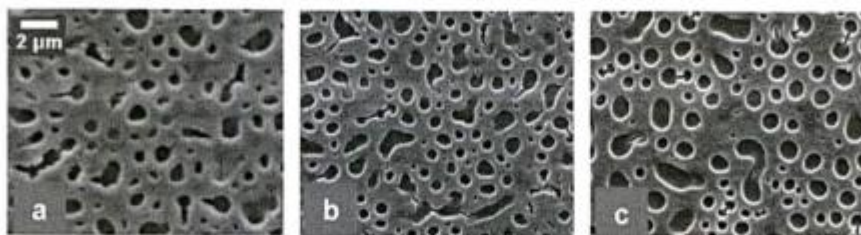


Figura 38. Envejecimiento del sol a 40°C. a) 30 min; b) 4 hs; c) 8 hs. Las fotos están en la misma escala.

Se concluye que el envejecimiento de la solución no es un factor determinante de la calidad de los films, en las condiciones estudiadas (tiempo de envejecimiento entre 0 y 8 hs).

6) Optimización del post-tratamiento

Para determinar el tratamiento térmico óptimo, que produzca films con poros definidos y sin micro ni macrogrietas, se sintetizaron films a partir del sol TP22, a 0.5 mm/s, 35°C y 50% de humedad relativa. Los mismos fueron tratados térmicamente de tres formas distintas y luego analizados por MEB (figura 39) y FTIR directamente sobre los films (figura 40; la banda de PEG2K en $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ se encuentra montada sobre el espectro del vidrio, como se observa para el film sin calcinar).

En todos los casos, inmediatamente después de la síntesis y antes de cada tratamiento térmico, los films se mantuvieron a 50% de humedad relativa durante 1 día. Este post-tratamiento se realiza para permitir la evolución de la condensación del TiO_2 de forma tal que se consoliden los films y así evitar la generación de microgrietas.

Los tratamientos térmicos aplicados a los films fueron los siguientes.

- a) **10 min a 500°C.** Es el tratamiento utilizado en la bibliografía [31]. Se obtienen poros deformados y algunas microgrietas (figura 39.a). Por FTIR no se observan restos de PEG en el film.
- b) **2 hs a 250°C,** calentando desde temperatura ambiente a 1°C/min. Se realizó este tratamiento térmico ya que por FTIR se observó previamente que a 250°C durante 30 min no queda PEG en el xerogel. Por MEB se observan microgrietas (figura 39.b), y por FTIR se detecta que el film se comporta levemente diferente al xerogel, al presentar una banda poco intensa correspondiente al PEG remanente después de la calcinación.
- c) **1 día a 60°C + 1 día a 130°C + 2 hs a 250°C** (calentando desde 130°C hasta 250°C a 1°C/min). Se realizó este tratamiento térmico debido a la experiencia previa de estabilización de films mesoporosos de TiO_2 . En este último caso, el hecho de exponer a temperaturas moderadas permite el reacomodamiento de la estructura inorgánica [46, 48]. Con el tratamiento de estabilización previo a la

calcinación se obtuvieron los mejores resultados: poros bien formados (figura 39.c), sin restos de PEG detectables por FTIR del film.

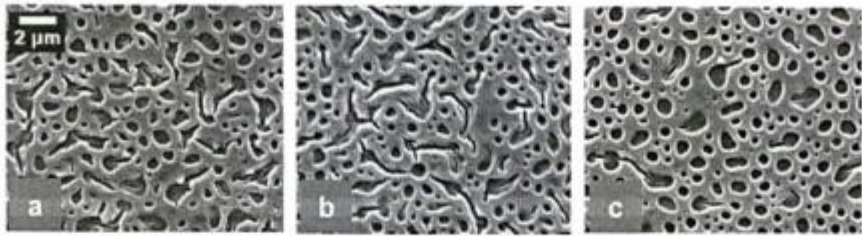


Figura 39. Micrografías de MEB. a) 10 min a 500°C; b) 2 hs a 250°C; c) Estabilización + 2 hs a 250°C. Las fotos están en la misma escala.

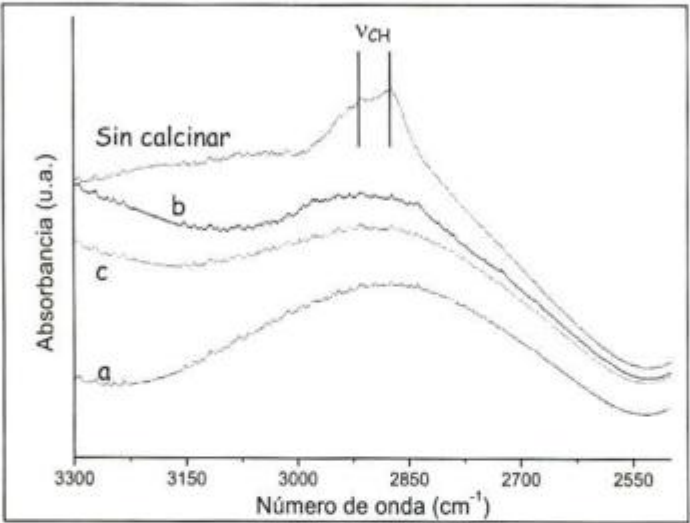


Figura 40. Espectros FTIR de films con distintos tratamientos térmicos.

7) Cristalinidad de las paredes

Para sistemas análogos a TP22 pero sin PEG, en la bibliografía [30] se presenta la cristalización del TiO_2 a partir de los 350-400°C dependiendo de la rampa de calentamiento y el tiempo de tratamiento a una temperatura dada. En los sistemas con PEG analizados, no se observó por ATD la cristalización del TiO_2 calentando el material a 1°C/min hasta 500°C. Por lo tanto, es posible que la cristalización se retrase y que el material deba someterse a tratamientos térmicos prolongados a mayores temperaturas para poder obtener paredes cristalinas.

Durante la cristalización se generan tensiones que agrietan los films soportados sobre los sustratos de vidrio, por lo cual el tratamiento térmico debe ser muy controlado para obtener paredes cristalinas sin microfisuras.

Por DRX se observó que, realizando el tratamiento térmico usual para eliminar el PEG2K (2 hs a 250°C), el TiO_2 obtenido es amorfo. Se probaron distintos tratamientos térmicos para obtener films sin grietas y nanocristalinos, a partir de una temperatura de calcinación de 400°C. Todos los films fueron estabilizados antes de la calcinación (Estabilización (Z): 1 día a 50% HR + 1 día a 60°C + 1 día a 130°C).

Los tratamientos térmicos (TT) realizados se encuentran especificados en la tabla 5.

TT	Rampa (°C/min)	T calcinación (°C)	Tiempo	Enfriamiento
A	1	400	3 hs	En horno
B	1	500	-	En horno
C	Sin rampa	500	10 min	Al aire
D	1	500	1 h	En horno
E	1	500	2 hs	En horno

Tabla 5. Tratamientos térmicos realizados sobre films estabilizados para obtener paredes nanocristalinas.

Se trataron térmicamente los films realizados según se muestra en la tabla 6. Los films son equivalentes; en el sistema TP23 los films pueden sintetizarse a 25°C mientras que es necesario elevar la temperatura y la humedad para obtener films porosos en el sistema TP22.

Film	Sol	V (mm/s)	T (°C)	% HR	TT
1	TP22	0.5	30	56	A, B
2	TP22	0.5	30	50	C
3	TP23	0.5	25	40	D, E

Tabla 6. Condiciones de síntesis y tratamientos térmicos aplicados sobre los films 1, 2 y 3.

En la figura 41 se muestran micrografías de MEB de los films tratados térmicamente. El número indica el film y la letra, el tratamiento térmico.

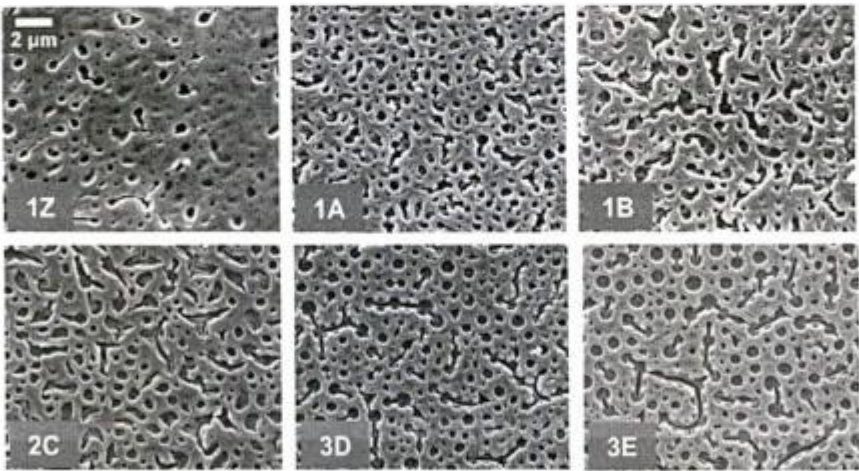


Figura 41. Micrografías de MEB de films con diferentes tratamientos térmicos. Las fotos están en la misma escala.

Los films con los distintos TT fueron analizados por DRX para observar su cristalinidad.

- El film 1A , que se sometió a 3 hs a 400°C, es amorfo.
- El film 1B presenta un pico pequeño de difracción centrado en 25.2°2θ (figura 42) correspondiente a anatasa (apéndice A). La cristalinidad incipiente fue confirmada por MET y por difracción de electrones (figura 43). Este film sufrió un calentamiento lento (1°C/min), desde 130°C hasta 500°C, y enfriamiento en horno.
- El film 2C (10 min a 500°C) no posee estructura cristalina (no presenta picos observables por DRX). Este tratamiento se utiliza en la literatura para incrementar la densidad de los films [31].

- Los films 3D y 3E (calcinaados a 500°C por 1 y 2 hs respectivamente) presentaron un pico ancho de anatasa en ~25.2°2θ. (figura 42).

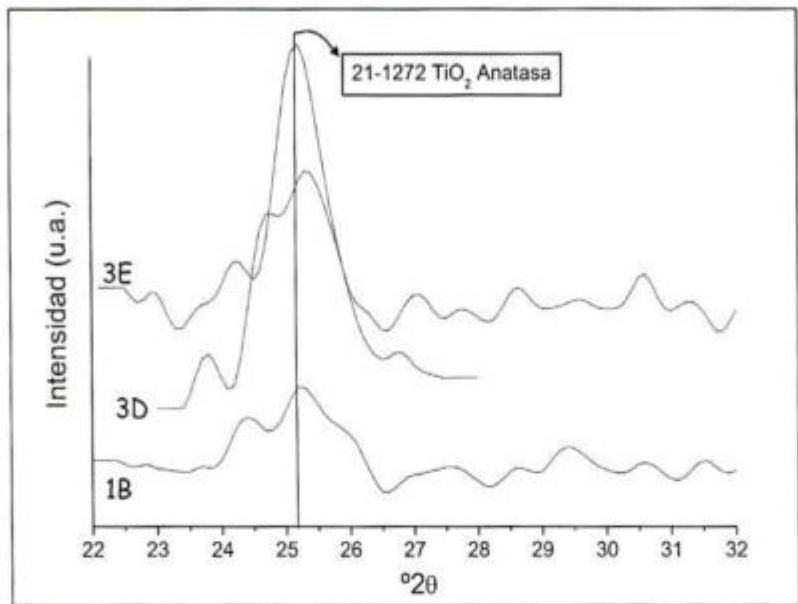


Figura 42. Difractogramas de films con distintos tratamientos térmicos.

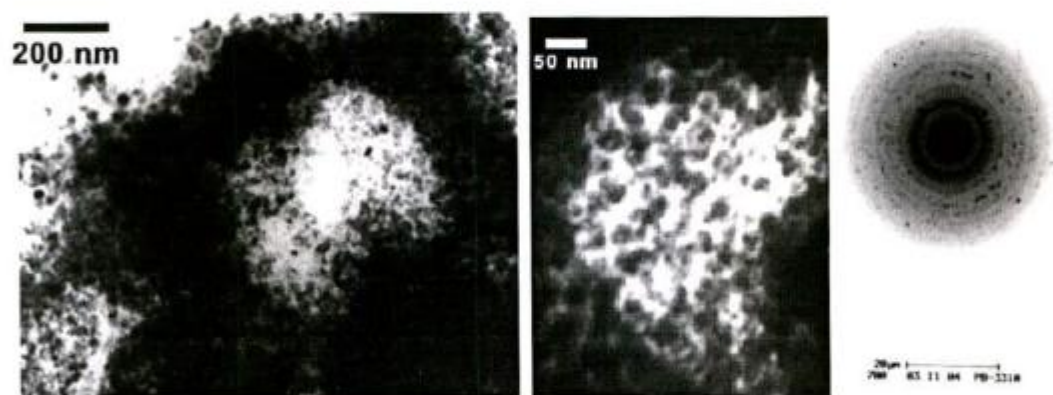


Figura 43. Micrografías de MET del film 1B en distintas secciones. Derecha: diagrama de difracción de electrones que se corresponde con TiO₂ anatasa.

El tamaño de cristal para las muestras calcinadas a 500°C se estimó mediante la ecuación de Scherrer (apéndice B), para radiación Cu K α (λ = 1.5418 Å) y un valor de β = 0.03° (cuarzo altamente cristalino). Los valores obtenidos se muestran en la tabla 7.

Tratamiento térmico	B (Hasta 500°C)	D (1 h a 500°C)	E (2 hs a 500°C)
Tamaño de cristal (Å)	~50	~60	~100

Tabla 7. Tamaño de cristal para films calcinados a 500°C.

Se concluye que para obtener paredes nanocristalinas es muy importante realizar un tratamiento térmico lento, previa estabilización de los films, y calcinar al menos durante 1 hora a 500°C para permitir la cristalización. De esta forma se evita la formación de fisuras (como las que posee el film de la figura 22.d), que transforman el film en un polvo que se despega del sustrato. Las pequeñas microfisuras entre

algunos poros que se observan en los sistemas E y D (figura 41, fotos 3E y 3D), se deben a la baja humedad relativa que se utilizó durante el proceso de síntesis (40%). Se observa que films sintetizados a mayor humedad (60%) y con el mismo tratamiento térmico posterior no muestran estas fisuras (figura 36, fotos a.2, a.3 y a.4), lo que refuerza la importancia de esta variable en la síntesis de films texturados.

8) Conclusiones parciales

- ✓ Se sintetizaron por dip-coating films macroporosos de TiO_2 combinando el método sol-gel con técnicas de separación de fases. Los poros son pasantes en la mayoría de los casos, y el tamaño de poro varía entre 0.2 y 1 μm . La macroporosidad de los films calcinados se encuentra entre el 13 y el 20%.
- ✓ La separación de fases se produce a baja temperatura (25 a 40°C). El sistema macroporoso se desarrolla en presencia del PEG.
- ✓ EL PEG contenido en los films híbridos puede eliminarse calcinando durante 2 hs a 250°C. El tamaño de los poros y la macroporosidad aumenta con la temperatura al pasar de un film estabilizado (tratado térmicamente a 130°C) a un film cerámico, sin PEG (calcinado a 250°C).
- ✓ La textura macroporosa se desarrolla más fácilmente en el sistema con butanol + etanol que en sistema con etanol puro, para todas las condiciones de síntesis. En especial, es posible obtener macroporos a 25°C en el sistema con butanol.
- ✓ Los dominios macroscópicos se forman a una velocidad de dip coating moderada, para la cual se ve favorecida la separación de fases frente a la gelación durante el depósito y el post-tratamiento. La temperatura óptima para obtener films macroporosos varía con el espesor, siendo más baja para films más delgados. La velocidad óptima disminuye si aumenta la humedad dentro de la cámara de dip coating.
- ✓ Se deben optimizar las condiciones de síntesis en los sistemas TP41 (con PEG4K) y TP24 (con más PEG2K que el sistema base TP22) ya que, en las condiciones estudiadas, los films presentan grietas.
- ✓ El envejecimiento de la solución no es un factor determinante de la calidad de los films, en las condiciones estudiadas (hasta 8 hs a 40°C).
- ✓ Con un tratamiento de estabilización (1 día a 50% HR + 1 día a 60°C + 1 día a 130°C), previo a la calcinación durante 2 hs a 250°C, se obtuvieron poros bien definidos y sin PEG.
- ✓ Para obtener paredes nanocristalinas sin fisuras se debe realizar la estabilización de los films, calentar lentamente (1°C/min) hasta 500°C, mantener durante 1 o 2 hs a esta temperatura y dejar enfriar la muestra en el horno.

Capítulo IV. Textura mesoporosa

En el capítulo III se estudiaron los aspectos relacionados con la textura macroporosa de los films de TiO_2 con PEG. En trabajos anteriores [50, 58], se utilizaron copolímeros en bloque EO/PO (EO: óxido de etileno; PO: óxido de propileno) y alcóxidos de titanio en presencia de bajas cantidades de agua para generar TiO_2 mesotexturado. Se observó que, en condiciones análogas a las que se utilizaron aquí, con una relación grupos EO / moles de Ti ≈ 1 y baja agua incorporada ($h < 1$), el polímero actúa como "separador" de la red inorgánica, generando una textura mesoporosa con orden local.

Este capítulo se focalizará en la determinación de la existencia de una textura mesoporosa en las paredes de los films macroporosos y en su caracterización por diversas técnicas (MET, elipsometría, adsorción de moléculas orgánicas).

1) Síntesis y caracterización de films compactos y porosos

En los sistemas macroporosos estudiados son importantes dos fenómenos:

- la separación de fases inducida por el PEG, que se analizó en el capítulo III;
- la textura en las paredes debido a la fuerte asociación entre TiO_2 y PEG.

Para caracterizar la textura de las paredes y estudiar el mecanismo de formación de esta textura, se diseñaron experimentos que permiten comparar entre distintos tipos de films. Se realizaron tres tipos de films: films compactos (FC); films macroporosos (opacos) (FO); y films transparentes (con PEG pero sin macroporos) (FT). Los FO son los films que se han presentado en el capítulo III; los FT se producen modificando las condiciones síntesis de forma tal de evitar la formación de macroporos; los FC se sintetizan en ausencia de PEG. En el capítulo II se detallan las condiciones de síntesis para cada tipo de film.

Los films compactos se realizaron a partir de la solución TC1, análoga a TP22 pero sin PEG en la solución inicial (ver capítulo II). Estos films se utilizaron para determinar el índice de refracción del esqueleto cerámico y con fines comparativos en los experimentos de adsorción. Los films opacos y los transparentes se sintetizaron a partir del sol TP22 variando la temperatura del sol, favoreciendo o impidiendo que se produzca la separación de fases que da origen a los macroporos (ver capítulo III).

Los films transparentes y opacos en el sistema TP22 se analizaron por MEB. En los FT (figura 44.a) no se observó macroporosidad mientras que en los FO (figura 44.b) se observaron macroporos y microfisuras. También son opacos los films macroporosos sin microfisuras (figura 44.c). Los films compactos no presentan ningún tipo de textura porosa y son transparentes.

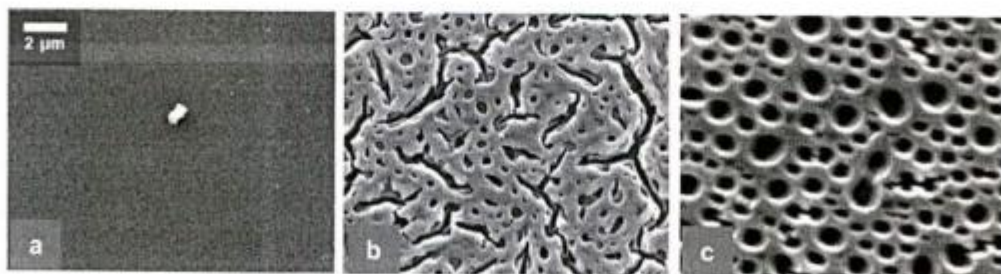


Figura 44. Micrografías de MEB. a) Film transparente (FT); b,c) films opacos (FO).

Los films también se analizaron por MET para determinar la existencia de textura en las paredes. En la figura 45 se observa que, tanto para los films transparentes (figura 45.a) como para los opacos (figura 45.b), en las paredes existe una mesoporosidad con orden local, similar a la que se observa en ciertos materiales mesoporosos de sílice con surfactantes no iónicos de base polioxoetileno [44].

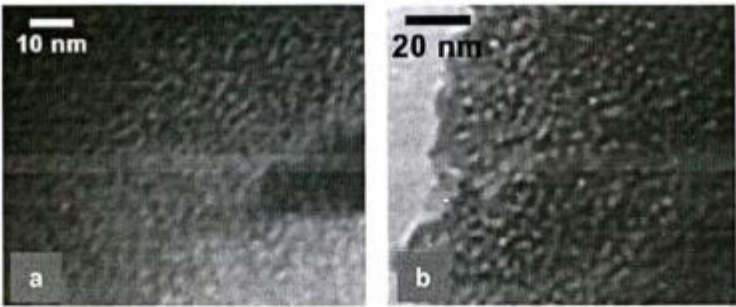


Figura 45. Micrografías de MET. a) Film transparente; b) film opaco (macroporoso).

En la tabla 8 se resumen las texturas observadas por microscopía electrónica para cada tipo de film.

Film	Características	Porosidad
FC	Transparentes	Sin poros
FO	Opacos	Macroporos + mesoporos
FT	Transparentes	Mesoporos

Tabla 8. Características ópticas y tipo de porosidad presente en films compactos, transparentes y opacos.

1.1) Análisis de imagen de films mesotexturados

Los films opacos y los transparentes se analizaron con el programa Image® para estimar el tamaño de los mesoporos y la distancia interporo.

Se determinó la distancia interporo ($D = \text{poro} + \text{pared}$) en 5 puntos integrando radialmente (figura 46), a partir de las fotos de la figura 45. Además, en la figura 46 se muestra otra sección (figura 46.c) de un film FO y los valores de D promedio para cada micrografía. Para el sistema TP22 se obtuvo una distancia D del orden de los 4 nm.

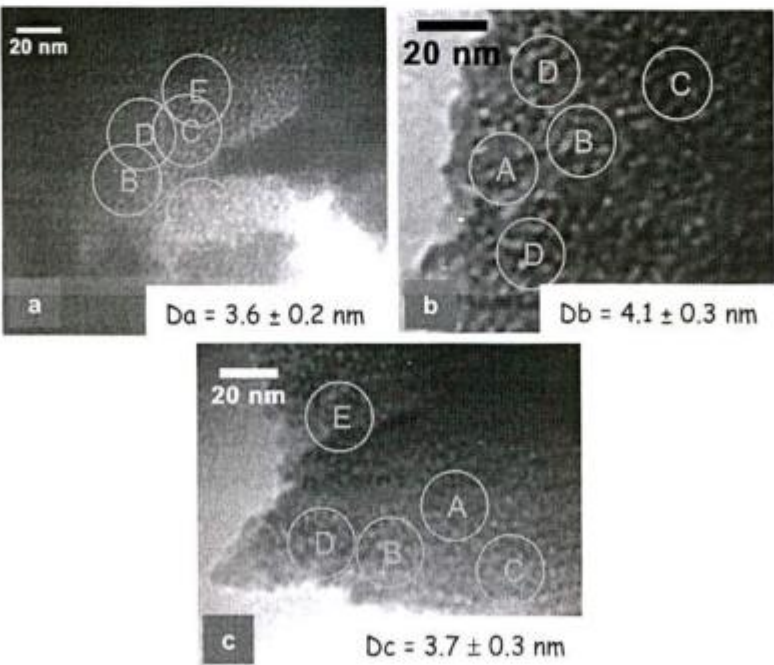


Figura 46. Micrografías de MET. a) Film transparente; b) film opaco; c) film opaco, otra sección.

En la figura 47, se muestran dos perfiles obtenidos por el programa ImageJ® para distintas secciones de la fotografía 46.b, tomadas en una línea que atraviesa los centros de los poros. Los valles representan las zonas más claras (poros) y las cumbres, las más oscuras (paredes). A partir de estas figuras se obtienen valores aproximados del diámetro de poro (d) y de la distancia interporo (D). Estos valores son: $d \approx 2 \text{ nm}$ y $D \approx 4 \text{ nm}$, y coinciden con los hallados por el método anterior en forma radial y utilizando otro programa de análisis de imágenes. Estructuras y tamaños de poro similares se obtienen utilizando surfactantes no iónicos de base polióxido de etileno, como Brij 58 (ver capítulo I) [66].

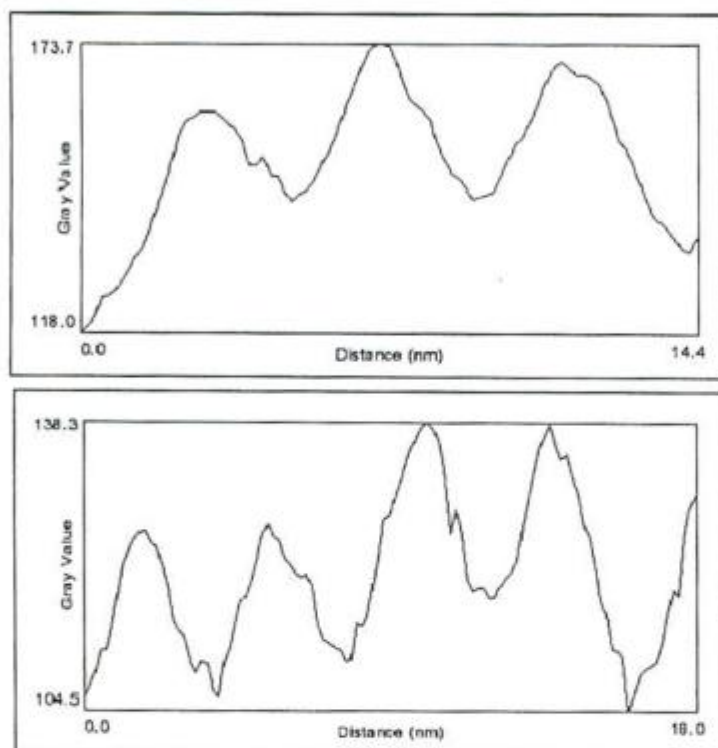


Figura 47. Perfiles obtenidos para 2 secciones de la fotografía 46.b.

1.2) Determinación de espesor, índice de refracción y porosidad

Entre las características más importantes de los films delgados porosos se encuentran el índice de refracción y el espesor; controlando estos parámetros, se pueden regular las propiedades ópticas de los films. Para sistemas transparentes, estos parámetros pueden determinarse por elipsometría.

Anteriormente se ha discutido que la textura mesoporosa de las paredes de los films opacos es muy similar a la encontrada en los films transparentes con PEG (figura 45). Por lo tanto, para caracterizar la porosidad de la pared pueden utilizarse films transparentes.

Sobre sustratos de silicio pulido, se depositaron films transparentes mesoporosos (FT) y compactos (FC) para su posterior análisis. Los films se sintetizaron a una velocidad de 2 mm/s, la temperatura del sol fue de 25°C y la humedad dentro de la cámara del 50%. Los films se calcinaron durante 2 hs a 250°C. Los valores de índice de refracción (n) y espesor (e), medidos por elipsometría para una longitud de onda del láser de 633 nm, se presentan en la tabla 9. ϵ es la permitividad del material.

Film	e (nm)	n	$\epsilon = n^2$
TiO ₂ compacto (FC)	191.7	2.072	4.293
TiO ₂ mesoporoso (FT)	299.5	1.878	3.527

Tabla 9. Espesor, índice de refracción y permitividad de de films compactos y transparentes.

Se observa que, para igual velocidad de dip coating (2 mm/s), un film mesoporoso es 1.5 veces más grueso que un film compacto. Este fenómeno también se ha observado por elipsometría en films mesoporosos de sílice y titania realizados con otros moldes (F127, CTAB, Brij) comparados con films compactos (P. Angelomé, comunicación personal).

Se realizaron micrografías del perfil de un film macroporoso soportado sobre vidrio para estimar el espesor del film (figura 48). Se obtuvo un espesor de ~400 nm, para una velocidad de 2 mm/s. Por lo tanto, el film macroporoso es 2 veces más grueso que el compacto y 1.3 veces más grueso que el film transparente mesoporoso, para una misma velocidad (2 mm/s)^{*}. La diferencia en los espesores puede deberse a dos factores: la mayor viscosidad (η) de los soles con PEG [31] (ya que $e \propto \eta^{2/3}$ [36]) y el volumen excluido por la formación de los poros.

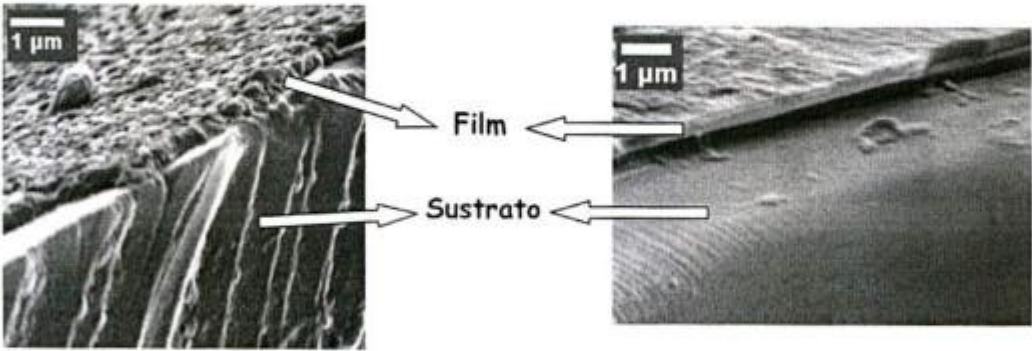


Figura 48. Micrografías de MEB. Perfiles de un film macroporoso.

A partir de los valores de n medidos experimentalmente, se estimó la porosidad de un film transparente (sin macroporos) utilizando los modelos de Bruggeman [68] y de Maxwell-Garnett [69], que consideran al film poroso como un material compuesto (TiO₂ en las paredes / aire en los poros) (apéndice C). Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 10. La porosidad estimada no incluye la porosidad propia del film debido a la síntesis sol gel (y posterior calcinación a 250°C), ya que se tomó como base el valor de n del film compacto ($n = 2.072$), sintetizado en las mismas condiciones que el film mesoporoso.

Modelo	Porosidad
Bruggeman	17.7%
Maxwell-Garnett	18.4%

Tabla 10. Porosidad de films transparentes calcinados a 250°C.

^{*} Sin embargo, se debería realizar un análisis estadístico con un número mayor de films para determinar las relaciones entre los espesores de films porosos y compactos realizados a igual velocidad.

Promediando los resultados de los dos modelos, se obtiene una porosidad media de aproximadamente un 18% para films mesoporosos transparentes en el sistema TP22. Este valor es menor que el reportado para films mesoporosos con poros ordenados (TiO_2 con F127, SiO_2 con F127, Brij o CTAB), que presentan valores de porosidad entre 30 y 50% [70-72]. Este valor bajo de porosidad puede deberse a que se consideró aire dentro de los poros, cuando es posible que queden residuos orgánicos que aumenten el índice de refracción de los poros; esto resulta en un error por defecto en la estimación de la porosidad.

Los resultados obtenidos por MET y elipsometría muestran que los films generados a partir de una solución con PEG son mesoporosos. Esta mesoporosidad posee orden local y el tamaño de los poros es ~ 2 nm.

1.3) Formación de mesoporos en films con PEG

La presencia de mesoporosidad en el sistema PEG/ TiO_2 sugiere que el PEG actúa como porógeno, produciendo una microseparación de fases en la pared de los films (figura 49), reforzando la hipótesis de que es la separación del solvente la que forma los macroporos (sistema entálpico). Como se comentó en el capítulo I, en trabajos anteriores [50, 58] se estudiaron sistemas $\text{Ti}(\text{OR})_4$ / alcohol / surfactante (con un bloque PEO), con bajo contenido de agua en la solución de partida. En estos sistemas con poco agua, se forman clusters hidrofóbicos Ti-oxo, que se unen fuertemente con los grupos EO (por complejación, en un medio pobre en agua) o PO (por interacciones hidrofóbicas) del surfactante. Estas interacciones fuertes impiden que el surfactante forme micelas y, en general, no se obtienen fases mesoestructuradas organizadas sino que el polímero actúa como "separador" en sistemas pobres en agua ($h < 2$).

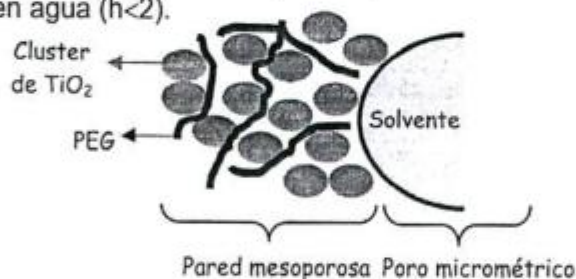


Figura 49. Esquema de la doble estructura porosa inducida por el PEG.

Las interacciones entre los clusters Ti-oxo y los grupos éter del PEG generan una imbricación similar a la mencionada en el párrafo anterior. A medida que se evapora el solvente, se favorece la formación de enlaces entre los centros metálicos y el PEG, generándose una interfase híbrida muy estable (figura 50). El PEG inhibe la formación de una fase densa de óxido. La condensación de las especies inorgánicas ocurre si se provee agua desde la atmósfera; la rápida condensación que se produce al exponer el sistema a alta humedad, permite la nucleación de clusters locales. Este fenómeno, junto con la naturaleza viscosa del gel (que impide el reacomodamiento), deben ser los factores responsables de la ausencia de orden a largo alcance en estos sistemas. Las fases mesotexturadas que se obtienen poseen una estructura vermicular (*worm-like*), similar a la que se encuentra en sistemas mesoporosos con poco agua y una relación grupos EO/mol de Ti ≈ 1 [50, 58].

En la figura 50 se muestra un esquema de la formación de la doble textura en films de TiO_2 con PEG. A partir de un precursor molecular y un polímero con grupos EO, se generan dos fenómenos: 1) la formación de un complejo Ti-oxo/PEG que se separa del solvente, el cual forma los macroporos; 2) la generación de una fase mesoestructurada con orden local debido a las fuertes interacciones entre los clusters inorgánicos y el polímero. El PEG se elimina por calcinación y se obtienen los films cerámicos macro-mesotexturados.

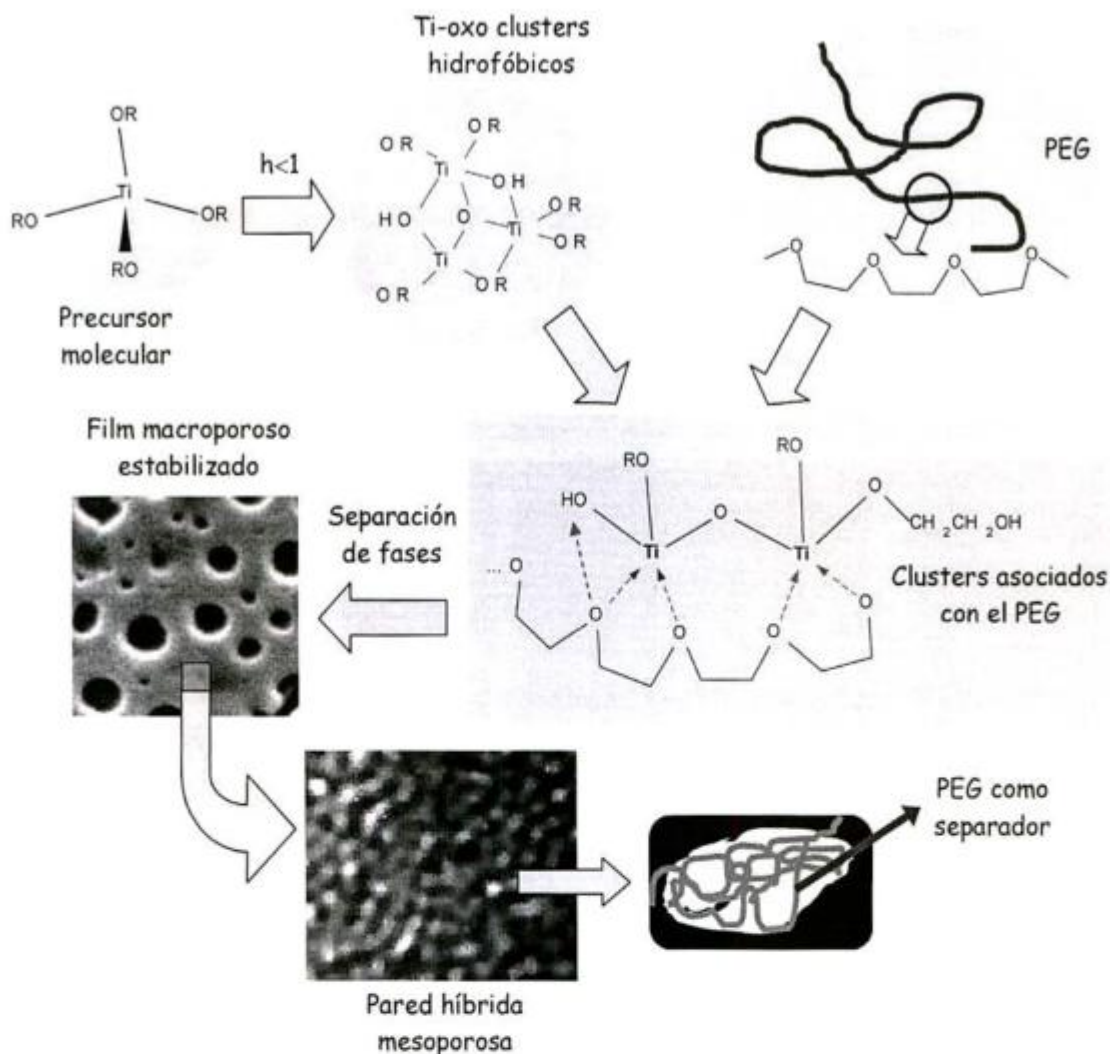


Figura 50. Esquema de la formación de la doble textura presente en los films híbridos.

2) Adsorción de moléculas orgánicas

La adsorción de moléculas brinda un método cualitativo para estimar el área superficial de los films y también hace posible el estudio de la accesibilidad y funcionalización de los poros. Es interesante estudiar la accesibilidad de los mesoporos a distintas funciones orgánicas que brinden características deseadas (hidrofobicidad o hidrofiliidad, adsorción de metales pesados, adsorción de iones complejos fotolábiles, etc.) a las paredes de los films macroporosos.

Se estudió la accesibilidad de los films de TiO_2 macro-mesoporosos por medio de la adsorción de moléculas orgánicas capaces de anclarse a la superficie [71]. Para ello, los mismos deben sumergirse en soluciones de moléculas orgánicas en agua o THF. Por lo tanto, el primer paso es determinar el comportamiento del film con PEG en dichos solventes.

Se realizó el análisis de la disolución, en función tiempo de inmersión, de PEG2K en agua y en THF. El PEG presenta una banda de vibración del enlace C-H (ν_{CH}) observable por FTIR entre 2750 y 3000 cm^{-1} , como se presentó en el capítulo III. Para determinar la disolución del PEG, se sumergió, tanto en agua como en THF, un film FT estabilizado (que aun contiene PEG) y se midió el área de la banda ν_{CH} en función del tiempo. Los valores obtenidos se presentan en la figura 51. Para la muestra sumergida en THF no se observa una disminución significativa en el área de

la banda de PEG en el tiempo (medido hasta 3 hs). Por el contrario, para el film con PEG en agua, se observa que, para sólo 5 min de inmersión, se disuelve casi 65% del PEG inicial contenido en el film y, para 4 hs, este valor llega al 70%.

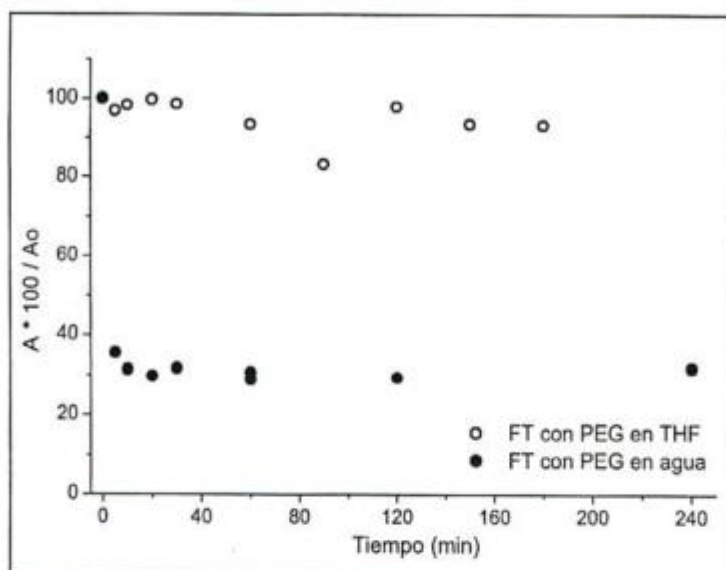


Figura 51. Fracción A/A_0 , expresada en porcentaje, de las bandas ν_{CH} del PEG2K en función del tiempo, para FT estabilizado, sumergido en agua y en THF.

En los films porosos es fundamental estudiar la posibilidad de funcionalización con moléculas orgánicas, con miras a las futuras aplicaciones [63, 71]. Estas moléculas deben ser bifuncionales; deben poseer un grupo de anclaje (fosfato, carboxilato o difenol, para anclar en films de TiO_2) que se una a la superficie de los poros por complejación del Ti (IV), y un grupo fácilmente detectable, para poder seguir la adsorción de dicha molécula en el tiempo. Otra posibilidad es que la molécula orgánica forme un complejo coloreado con el Ti (IV), que pueda monitorearse con espectroscopía UV-Vis [70, 71].

Para estudiar la funcionalización de films macro-mesoporosos (FO) y mesoporosos (FT) se realizaron dos experimentos.

- 1) Adsorción de dihexadecilfosfato (DHDP) en FC, FT y FO, monitoreada por espectroscopía FTIR.
- 2) Pegado de TIRON (1, 2 dihidroxi benceno 3, 5 disulfonato de sodio) en films transparentes (FC, FT calcinado y FT estabilizado), seguido por espectroscopía UV-Vis.

2.1) Adsorción de dihexadecilfosfato (DHDP)

El DHDP es un fosfato de cadena larga (figura 52) que forma un complejo con el Ti mediante el grupo fosfato. Por FTIR pueden observarse las bandas ν_{CH} en 2925 (antisimétrico) y 2850 (simétrico) cm^{-1} [67].

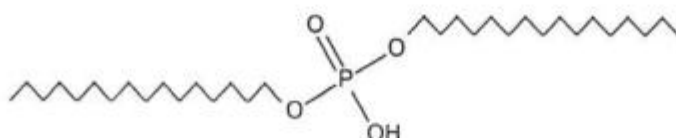


Figura 52. Molécula de DHDP.

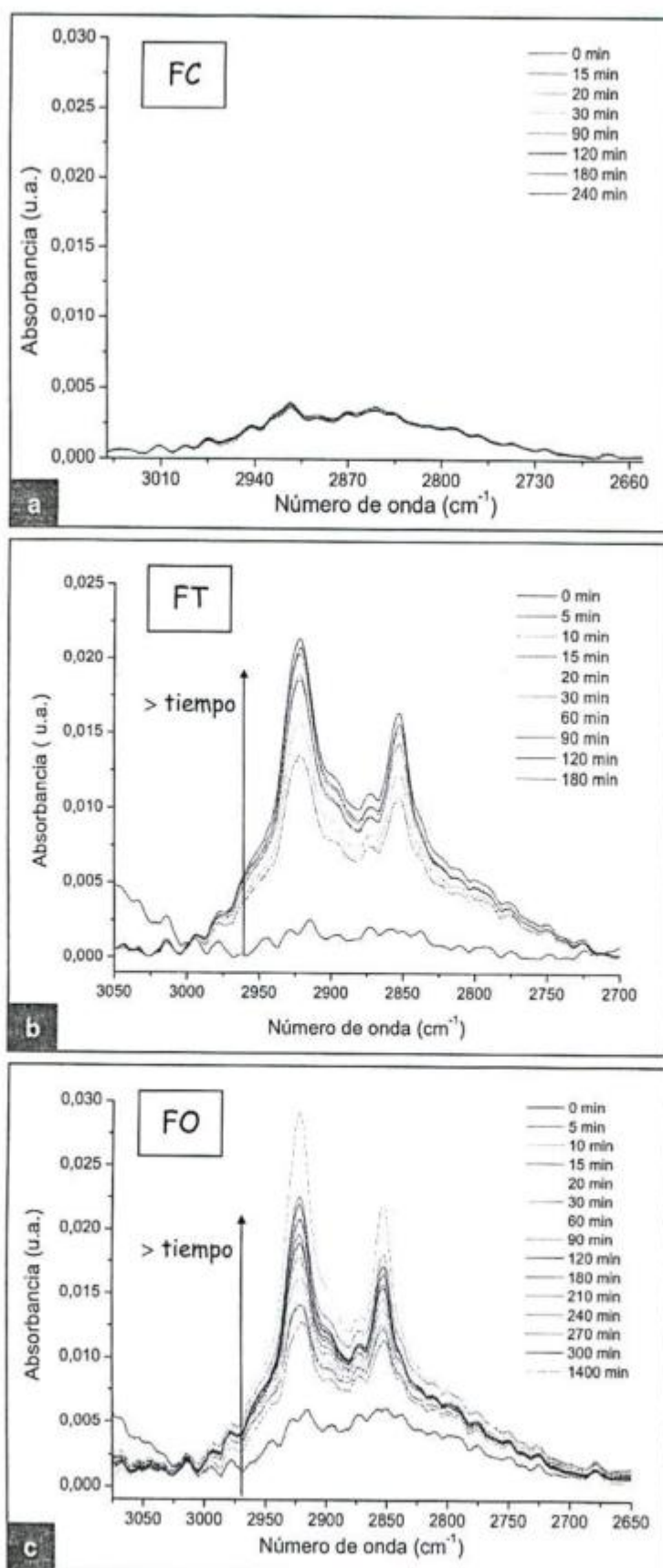


Figura 53. Espectros FTIR del pegado de DHDP para distintos tiempos de inmersión. a) FC; b) FT; c) FO.

Se siguió el aumento con el tiempo de las bandas de DHDP para films FC (figura 53.a), FT (figura 53.b) y FO (figura 53.c) calcinados, sumergidos en una solución de DHDP en THF 0.01 M. En los films FT y FO estabilizados (que contienen PEG) no pudo realizarse el seguimiento del pegado de DHDP por FTIR ya que las bandas del PEG se superponen con las bandas del DHDP.

En la figura 53 se observa que el pegado en los films porosos (FT, mesoporoso y FO, macro/mesoporoso) es significativamente mayor que en los films compactos, sin textura (FC). Para comparar entre los distintos films, se tomó el área bajo la curva correspondiente a la banda de vibración antisimétrica de C-H, centrada en 2925 cm^{-1} (A), a la cual se le restó el valor de área inicial (A_0). Las áreas se midieron entre 2902 y 2940 cm^{-1} . En este experimento se tienen en cuenta los distintos espesores de cada film para cuantificar sólo el efecto de la porosidad. Los valores hallados, en función del tiempo de inmersión de los films en la solución de DHDP, se presentan en la figura 54.

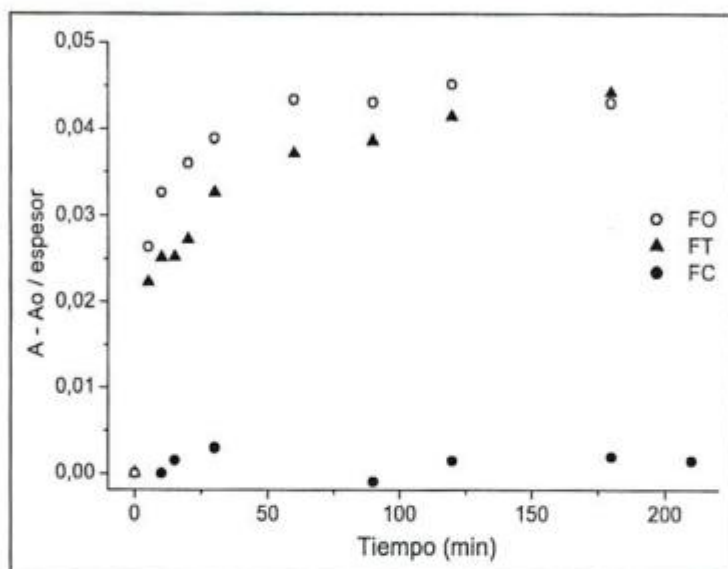


Figura 54. Área de la banda ν_{CH} del DHDP en función del tiempo para FO, FT y FC.

En la figura 54 se observa que en los films porosos (FO y FT) se adsorbe casi 20 veces más DHDP que en los FC. Entre ambos films porosos se observa una diferencia muy ligera en el pegado de DHDP, a partir de lo cual se puede concluir que la superficie accesible es generada, en su mayor parte, por los mesoporos.

Se midió la relación P/Ti por EDS para estimar la cantidad de fósforo adsorbido en las muestras FT y FO calcinadas, con 1400 min de inmersión en la solución de DHDP. La muestra FO posee entre 2 y 3% de fósforo en las paredes. En el film FT se observaron cantidades de fósforo menores. En trabajos anteriores realizados en films mesoporosos de TiO_2 con F127 como surfactante (con un área superficial de $170\text{--}200\text{ m}^2/\text{g}$ [46]), sumergidos durante 1 hora en una solución de DHDP, se detectó un $5,5\%$ de fósforo por mol de Ti [71].

Para completar la caracterización, se comparó un FO con un film de TiO_2 mesoporoso, con Brij 58 como surfactante (Figura 55). Utilizando este surfactante no iónico de base polióxido de etileno, los films poseen un área superficial de $170\text{--}200\text{ m}^2/\text{g}$ [46, 66], y de tamaño de poro entre 2 y 3 nm, similar al obtenido con el PEG2K. En la figura 55 se observa que un film mesoporoso con las características antes mencionadas adsorbe aproximadamente 2 veces más DHDP que un film macro/mesoporoso. Por lo tanto, el área superficial accesible de los films macro-mesoporosos de TiO_2/PEG es menor que la de un film mesoporoso con Brij 58, y puede estimarse en los $80\text{--}100\text{ m}^2/\text{g}$, lo que es consistente con los resultados de EDS, dentro de la incerteza de esta técnica para pequeñas cantidades de analito. Además,

se realizaron isothermas de adsorción de N_2 sobre polvo obtenido raspando films macroporosos. El área superficial obtenida fue aproximadamente $60 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET).

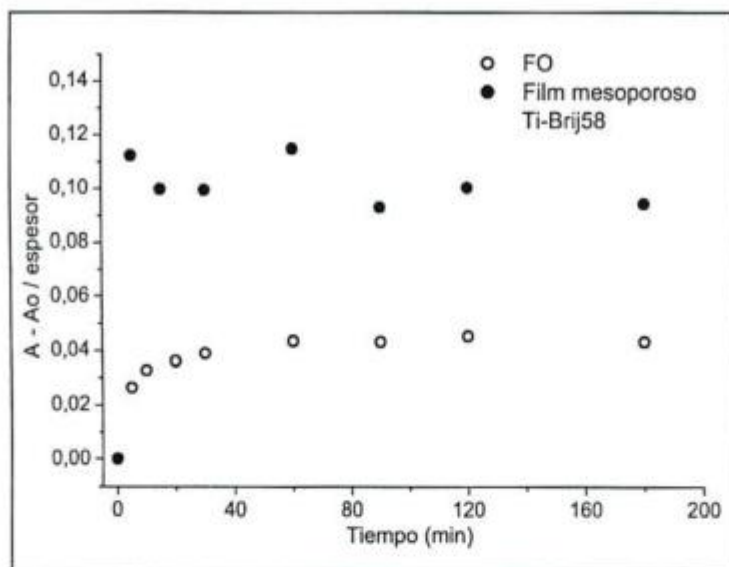


Figura 55. Área de la banda ν_{C-H} del DHDP en función del tiempo para FO y un film mesoporoso.

2.2) Adsorción de TIRON

El TIRON (figura 56.a) forma un complejo color amarillo con el Ti (IV) que es fácilmente detectable utilizando espectroscopia UV-Vis.

Mediante esta técnica espectroscópica no pudieron analizarse los films opacos, que dispersan la luz en el rango visible del espectro electromagnético, por lo cual sólo se estudió la incorporación de TIRON en films transparentes (FC y FT), calcinados y estabilizados. Para ello, se sumergieron los films en una solución acuosa de TIRON 0.01 M y se tomó la absorbancia en el punto máximo del pico de absorción en 400 (figura 56.b) y 425 nm (para los films FT calcinados y estabilizados respectivamente). A esos valores se les restó el valor de absorbancia para un punto lejano (900 y 810 nm, respectivamente) y se los graficó en función del tiempo para films FC, FT estabilizados y FT calcinados (figura 57), considerando los distintos espesores de los films.

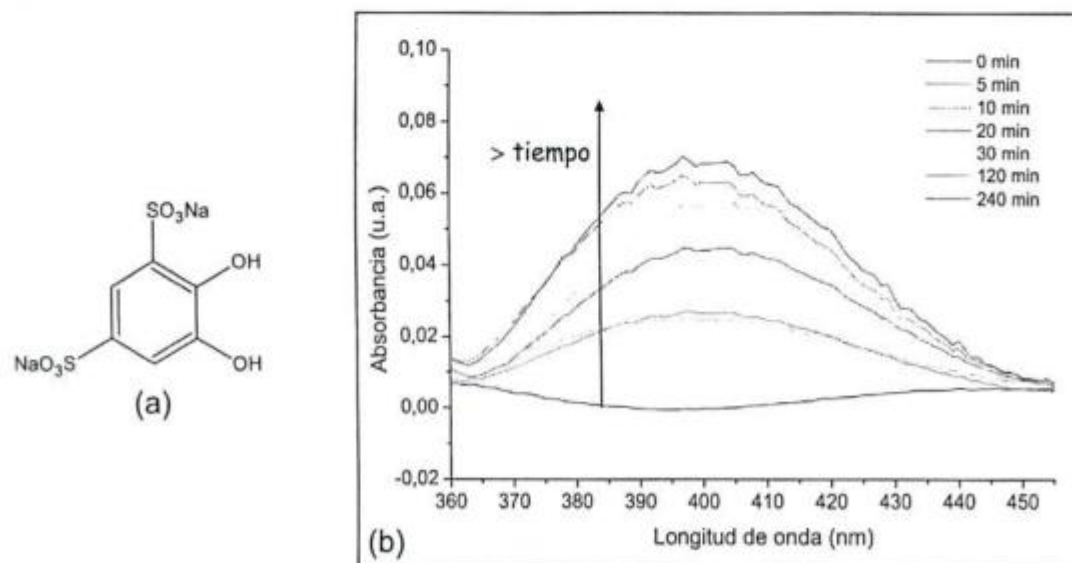


Figura 56. a) Molécula de TIRON. b) Espectros UV-Vis del pegado de TIRON en el film FT calcinado, para distintos tiempos de inmersión.

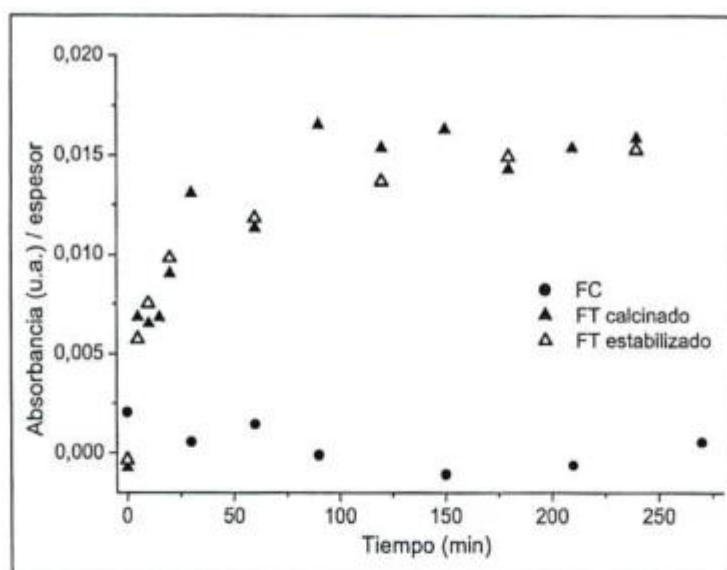


Figura 57. Absorbancia de films FC, FT estabilizados y FT calcinados, sumergidos en solución de TIRON, en función del tiempo.

En la figura 57 se observa buena concordancia entre las curvas de pegado de TIRON en los films FT estabilizados y calcinados. Este hecho puede deberse a la salida del PEG en agua, lo que libera los poros. Anteriormente se mostró que un 65% del PEG inicial contenido en el film se disuelve en agua con sólo 5 minutos de inmersión (figura 51). Es posible que, en forma simultánea con la disolución del PEG, pueda ingresar el TIRON en la estructura mesoporosa dejada en las paredes por la salida del polímero. Probablemente es por ello que las curvas de adsorción de las muestras FT calcinadas y estabilizadas son muy similares. Además, se observa una importante diferencia entre la adsorción de los films mesoporosos y los compactos. En los FT, la adsorción a las 2 hs es 15 veces mayor que en los FC.

Se concluye que los films macro-mesoporosos son accesibles a funciones orgánicas como DHDP y TIRON. La superficie accesible es menor a la reportada para sistemas con mesoporos organizados. Además, se ha demostrado que la superficie aportada por la macroporosidad es pequeña en comparación a la generada por los mesoporos. En estudios posteriores, se deberá estudiar la posibilidad de “despegar” las funciones adsorbidas, en función de las futuras aplicaciones.

3) Conclusiones parciales

- ✓ Los films macroporosos son también mesoporosos. Esta mesoporosidad posee orden local; el tamaño de los poros es ~ 2 nm y la distancia interporo es ~ 4 nm.
- ✓ El PEG, en su mayor parte, se encuentra en las paredes, parcialmente asociado a los oligómeros Ti-oxo y actúa como porógeno, produciendo una microseparación de fases, que da origen a los mesoporos. Esto es consistente con estudios anteriores de sistemas Ti-oxo con surfactantes de base poli(óxido de etileno), en presencia de bajas cantidades de agua [50, 58].
- ✓ El aporte de los macroporos al área superficial es pequeño en comparación al generado por los mesoporos.
- ✓ Para igual velocidad de dip coating, un film poroso es más grueso que un film compacto.
- ✓ Los films mesoporosos transparentes, calcinados a 250°C , poseen una porosidad de por lo menos el 18%.
- ✓ Los films macro-mesoporosos son accesibles a funciones orgánicas como DHDP y TIRON.

Capítulo V. Sistemas multicapa

El estudio de los sistemas multicapa es esencial para el desarrollo de dispositivos que incorporen las ventajas de los sistemas macro y mesoporosos. El interés de crear películas macroporosas sobre films mesoporosos es doble. Por un lado, se planea, junto con un equipo de biólogos y bioquímicos, inmovilizar membranas celulares en macroporos; un film mesoporoso debajo del film macroporoso permite insertar una alta densidad de funciones que puedan ser liberadas con un impulso (por ejemplo, luz UV o visible) (figura 58). Para este fin se piensan utilizar complejos con ligandos fotolábiles de interés biológico, que puedan actuar sobre la permeabilidad de la membrana. Por otra parte, desde el punto de vista estructural, la disolución selectiva de capas de TiO_2 (utilizando $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) permitirá intercalar capas de porosidad abierta con capas mesoporosas, utilizando las capas macroporosas como "máscaras" texturadas químicamente (figura 59). Una posible aplicación es utilizar los "huecos" como microrreactores para generar nanopartículas o atrapar polímeros en una matriz. Si la bicapa se deposita sobre un sustrato conductor, como ITO (Indium Tin Oxide), dentro de los huecos dejados por el film macroporoso podrían crecer nanopartículas de oro, plata o polímeros conductores por electrodeposición.

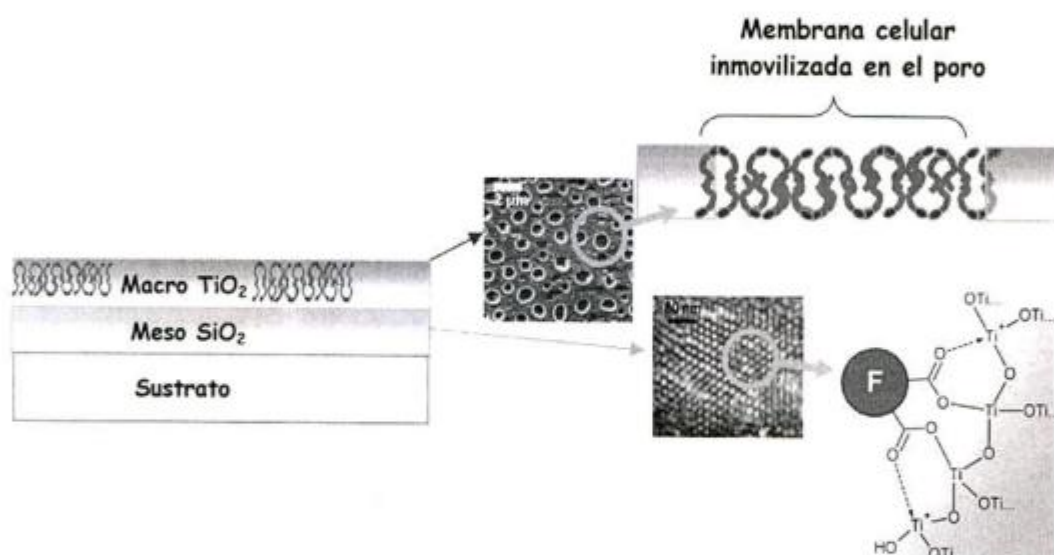


Figura 58. Esquema de una bicapa: film macroporoso con membranas celulares en los poros + film mesoporoso funcionalizado (F: función).



Figura 59. Esquema de una bicapa antes y después de la extracción del macro con solvente. Film mesoporoso de SiO_2 sobre film macroporoso de TiO_2 (M).

Las monocapas mesoporosas de TiO_2 y SiO_2 con distintos surfactantes, han sido ampliamente estudiadas [6]; y en el capítulo III de este trabajo se sintetizaron y caracterizaron las monocapas macroporosas. El siguiente paso es la integración de estas monocapas para obtener materiales con diferentes funciones y propiedades físico-químicas separadas espacialmente, en forma controlada. Para depositar multicapas, en principio debe sintetizarse un film monocapa. El film depositado se estabiliza, luego se remueve el molde orgánico (por calcinación o lavado), y finalmente

se realiza el nuevo depósito, el cual también debe ser estabilizado y calcinado. De esta forma pueden armarse arreglos multicapa formados por películas macro-mesoporosas en función del dispositivo a desarrollar.

El primer sistema en estudio implica depositar una película delgada macroporosa sobre un film mesoporoso. También se sintetizaron y caracterizaron capas mesoporosas sobre films macroporosos. Las condiciones de síntesis de las monocapas macro y mesoporosas se indican en el capítulo II.

Las monocapas macroporosas se observaron por MEB y MET antes de la deposición de la segunda capa, mientras que los films mesoporosos se evaluaron por DRX y MET. Los resultados del análisis de las monocapas se presentan en las tablas 11 y 12.

Monocapa	Textura	d
M	Macroporos	0.1 - 1 μm
	Mesoporos (orden local)	$\sim 2\text{ nm}$

Tabla 11. Características de las monocapas macroporosas.

d: diámetro de poro. Valores obtenidos a partir de micrografías de MET (figuras 45 y 46, capítulo IV) para los mesoporosos y de MEB para los macroporos.

Monocapa	Óxido	Molde	S	D (nm)	Mesoestructura
TF	TiO ₂	F127	$5 \cdot 10^{-3}$	5.3	Cúbica 1m3m
SA	SiO ₂	Brij 56	0.082	4	Orden local
SB	SiO ₂	Brij 58	0.05	3.3	Cúbica 1m3m
SC	SiO ₂	CTAB	0.1	3.2	3D Hex. P6 ₃ /mmc
SF	SiO ₂	F127	$5 \cdot 10^{-3}$	6	Cúbica 1m3m u orden local

Tabla 12. Características de las monocapas mesoporosas.

D: distancia interporo. Valores obtenidos a partir de los diagramas de DRX de films calcinados (figuras 60 y 63) utilizando la ley de Bragg (ver apéndice D). Estos valores corresponden a planos paralelos al sustrato, e incluyen la contracción debida al tratamiento térmico (ver capítulo I).

S: moles del molde / moles de Si (o Ti).

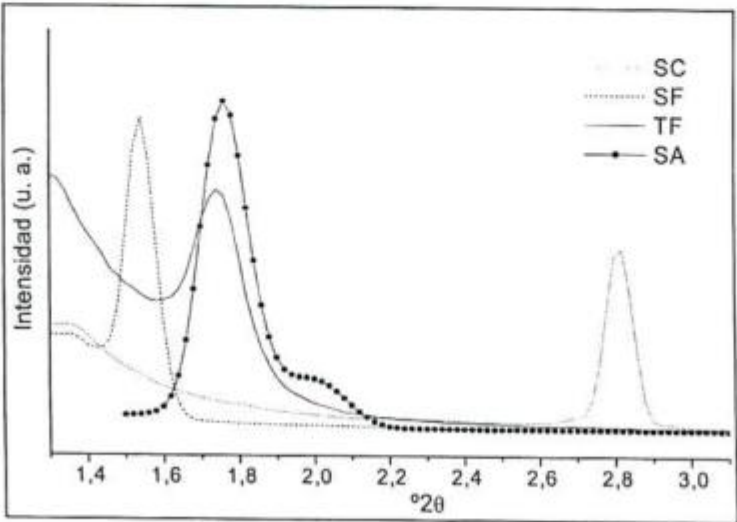


Figura 60. Difractogramas de monocapas mesoporosas.

1) Films macroporosos sobre films mesoporosos

La textura macroporosa se desarrolla sobre films mesoporosos tanto de SiO_2 como de TiO_2 , con distintos surfactantes (F127, Brij 58, Brij 56, CTAB). En general, la adherencia entre los films es muy buena, la bicapa es homogénea e iridiscente. Sin embargo, en algunos casos se generan grietas debido al tratamiento térmico; por ello es necesario optimizar el proceso de calcinación de las bicapas.

En la figura 61 se muestran tres films: uno macroporoso (opaco), uno mesoporoso (transparente) y uno bicapa, en el centro; mientras que en la figura 62 se observan dos micrografías de MEB de films macroporosos de TiO_2 depositados sobre films mesoporosos.

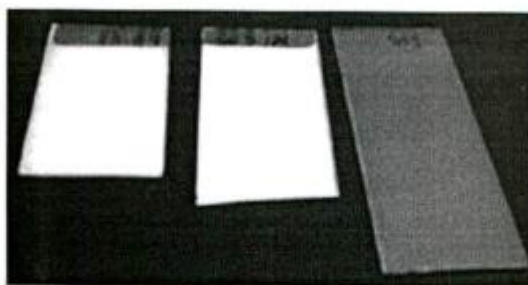


Figura 61. Film macroporoso M (izq.), film mesoporoso SA (der.), film bicapa M sobre SA (centro).

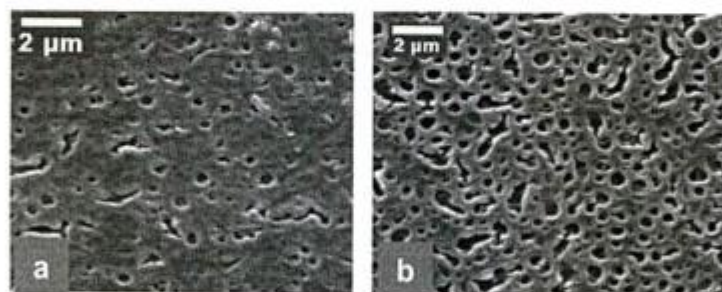


Figura 62. Micrografías de MEB. a) M sobre TF; b) M sobre SF.

Después de depositar el film macroporoso sobre el film mesoporoso, éste último, previamente estabilizado y calcinado, conserva su estructura, como se verifica por DRX para los distintos sistemas (figura 63). En la figura 63, sólo se observan los picos correspondientes a las capas mesoporosas; el film macroporoso no posee mesoporos ordenados en una estructura que pueda generar un patrón de difracción.

También se han observado dos bicapas por MET: SA/M (SA presenta orden local) y SB/M (SB posee estructura cúbica); el sistema SB es más ordenado que el SA y esto concuerda con el ensanchamiento del pico de DRX para la bicapa con SA (figura 63).

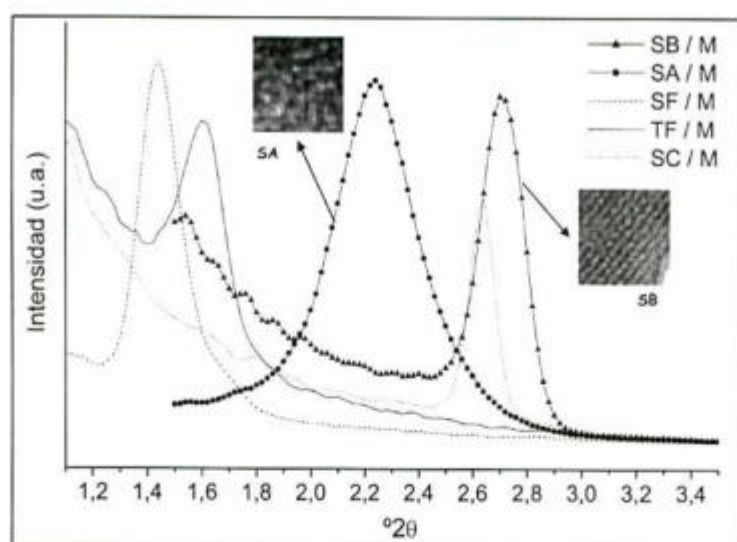


Figura 63. Difractogramas de bicapas: film macroporoso sobre mesoporoso. Además, se muestran micrografías de MET de SA (orden local) y SB (estructura cúbica).

2) Films mesoporosos sobre films macroporosos

Los films mesoporosos depositados sobre un film macroporoso copian la macrotextura, como se esquematiza de la figura 64 y se observa en las micrografías de la figura 65. En particular, este fenómeno se advierte claramente en la figura 65.b, donde se muestra la macroporosidad bien definida por debajo de un film mesoporoso muy delgado. El tratamiento térmico de estabilización y calcinación de los films mesoporosos no deteriora la textura macroporosa.



Figura 64. Esquema de una bicapa: film mesoporoso sobre macroporoso.

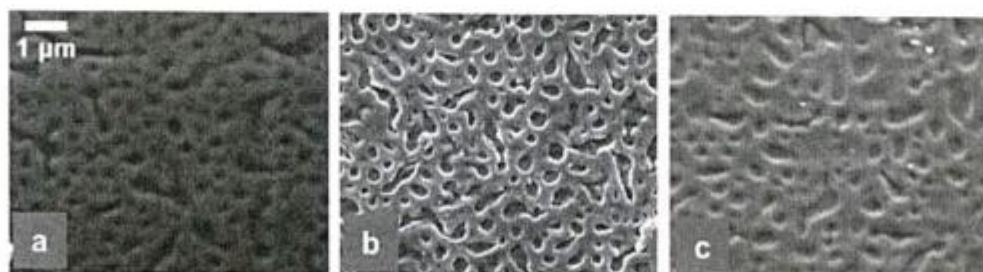


Figura 65. Micrografías de MEB. a) SC sobre M; b) SB sobre M; c) SA sobre M. Todas las fotos están en la misma escala..

En este caso, las bicapas no exhiben picos de difracción a bajo ángulo (figura 66.a) debido a limitaciones técnicas de la DRX (muy baja intensidad de la radiación difractada por una capa mesoestructurada depositada sobre otra capa) pero, para verificar la existencia de mesoestructura, se observaron las bicapas por MET (luego de disolver el film de TiO_2 macroporoso con una solución 1:1 de H_2O_2 : HNO_3 , que disuelve

selectivamente al Ti (IV) mediante la formación de complejos Ti-peroxo). En las figuras 66 y 67 se presentan algunos ejemplos de bicapas sin el film macroporoso, luego de la extracción con el ácido. Este tratamiento sólo pudo realizarse en bicapas con SiO_2 mesoporosa, que no son afectadas por la solución de ácido / H_2O_2 utilizada para disolver el film macroporoso de TiO_2 . Alternativamente, el SiO_2 podría ser removido utilizando una solución de HF.

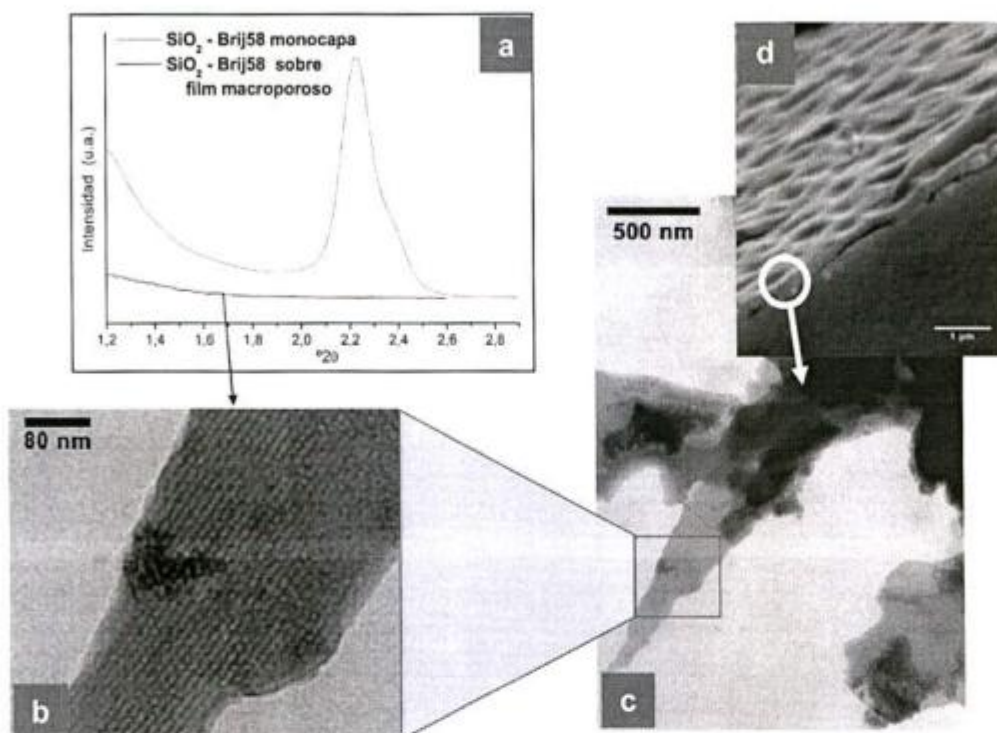


Figura 66. a) Difractogramas de films SB monocapa y SB sobre macroporoso. b,c) Micrografías de MET de SB sobre M (M disuelto). d) Micrografía de MEB de bicapa de perfil, luego de la extracción del macro.

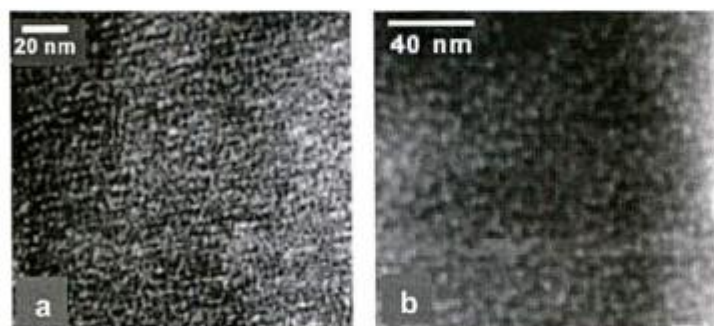


Figura 67. Micrografías de MET de bicapas mesoporosas sobre macroporosas, con M disuelto. a) SC sobre M; b) SA sobre M.

En las figuras 66 y 67 se observa la textura de films mesoporosos de SiO_2 , la cual no fue afectada por la rugosidad del sustrato ni por el posterior tratamiento de disolución del film macroporoso. La figura 67.a muestra el orden local presente en el film SC; el orden local del film SA sobre M se observa en la figura 67.b y en la figura 66.b se advierte claramente la estructura cúbica $\text{Im}3\text{m}$, proyección [110], del SB.

La extracción del film macroporoso con el solvente ácido puede dañar la bicapa. Para comprobar el estado de la superficie luego de la disolución selectiva del

TiO₂, se observó por MEB una bicapa de SB sobre M antes y después del tratamiento de disolución (figuras 68 a.1 y a.2, respectivamente). No se observa un deterioro superficial importante luego de la disolución selectiva; el film mesoporoso no presenta grietas, y por MET se ha verificado que conserva la mesoestructura.

También se realizó un análisis por EDS (figuras 68 b.1 y b.2) para determinar la presencia de titanio luego de la extracción del film macroporoso. Antes de la disolución, se detectó un 10% atómico de Ti frente a un 90% de Si (del sustrato y del film mesoporoso); luego del tratamiento, la cantidad de Ti detectada descendió al 1%.

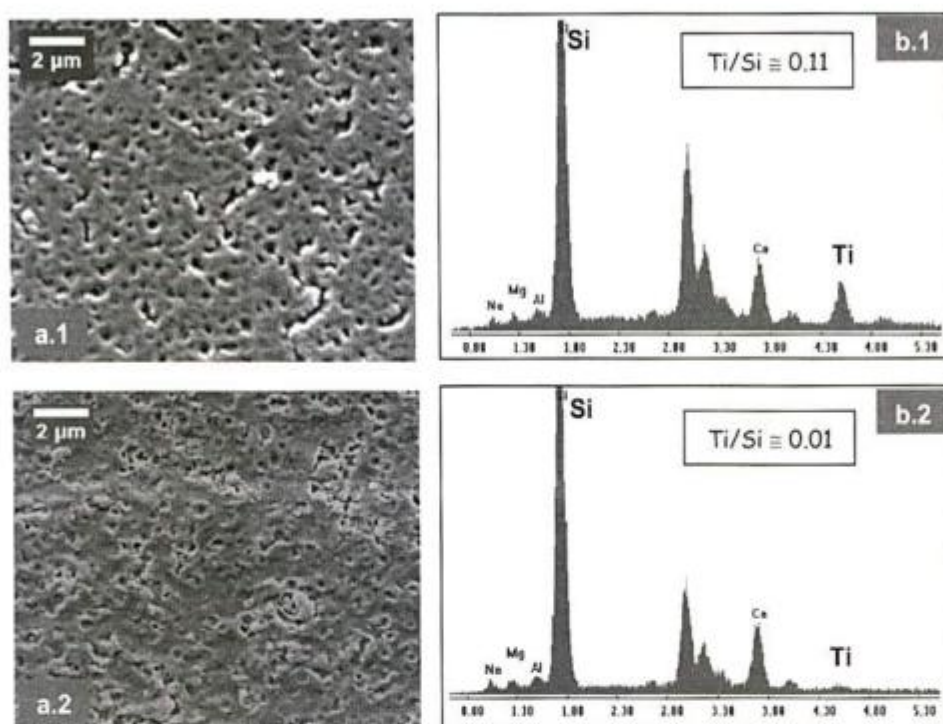


Figura 68. Bicapas SB sobre M. a) Micrografías de MEB; b) análisis por EDS. 1) Antes de la extracción; 2) después de la extracción.

3) Conclusiones parciales

- ✓ La textura macroporosa se desarrolla sobre films mesoporosos de SiO₂ y de TiO₂ con distintos surfactantes.
- ✓ La adherencia entre los films que forman la bicapa es muy buena, aunque es necesario optimizar la calcinación de las bicapas para evitar fisuras.
- ✓ Un film mesoporoso, depositado sobre un macroporoso, conserva su estructura y copia la macrotextura. Además, el film mesoporoso también mantiene sus características al depositar un film macroporoso sobre él.
- ✓ El tratamiento térmico realizado a las bicapas, para estabilizar y calcinar el film mesoporoso, no afecta la textura macroporosa.
- ✓ La capa macroporosa de TiO₂ puede extraerse de la bicapa, con una solución de H₂O₂ / HNO₃, sin dañar la estructura del film de SiO₂ mesoporoso.

Conclusiones y trabajos futuros

Se sintetizaron, de forma reproducible, films delgados de TiO_2 con una doble estructura de poros, que se genera en un solo paso. Los films presentan poros de tamaño micrométrico, con un diámetro entre 0.2 y 1 μm , generados a partir de una separación de fases inducida por el PEG. Las variables de síntesis influyen de manera determinante en el desarrollo de la macrotextura. Las paredes entre los macroporos son mesotexturadas, con una distancia interporo cercana a 4 nm y una estructura de poros con orden local. Los mesoporos son generados por el PEG, que actúa como separador. Los mesoporos son accesibles a funciones orgánicas, lo cual permite funcionalizar los films. Además, los films pueden calcinarse a 500°C durante 2 hs para obtener paredes nanocristalinas sin grietas.

También se sintetizaron films multicapa, combinando capas macroporosas de TiO_2 con films mesoporosos de TiO_2 y SiO_2 con diversos surfactantes. Los films multicapa se produjeron mediante ciclos consecutivos de depósito - estabilización - calcinación - nuevo depósito; estos ciclos no afectaron la estructura e integridad del film macro o mesoporoso previamente depositado.

Los trabajos futuros a realizar a partir de los resultados obtenidos en este trabajo pueden clasificarse en tres grupos:

- ✓ la utilización de un aerosol para obtener partículas macroporosas;
- ✓ la síntesis de films macroporosos de SiO_2 y
- ✓ el desarrollo de dispositivos que incorporen las ventajas de los sistemas jerárquicos multicapa multifuncionales.

El aerosol ha sido desarrollado en el grupo de Coloides y Óxidos Inorgánicos de la UAQ-CAC, y ya ha sido utilizado para la producción de partículas mesoporosas de TiO_2 , con aplicaciones en fotocatalisis.

Se han realizado con éxito estudios preliminares acerca de la síntesis de films macroporosos de SiO_2 . Este desarrollo es interesante para integrar estos films a los sistemas multicapa con el objeto de incluir sitios selectivos de anclaje en función del óxido (separación de funciones en el espacio).

Finalmente, la combinación de la elevada superficie específica de los films mesoporosos, capaces de alojar una muy alta densidad de funciones, junto con las propiedades de transporte y la compatibilidad con la escala biológica (células, bacterias, membranas) de los films macroporosos, convierten a los films multicapa macro-mesoporosos en la base del desarrollo de una gran variedad de dispositivos, diseñados a nivel molecular, en función de las futuras aplicaciones.

Apéndice*

A) Ficha de TiO₂ anatasa, para radiación Cu K α ($\lambda = 1.5418$ Å)

Intensidad	$^{\circ}2\theta_B$	D
100	25,30	3,52
10	36,97	2,43
20	37,81	2,38
10	38,59	2,33
35	48,08	1,89
20	53,93	1,70
20	55,09	1,67
4	62,14	1,49

θ_B : ángulo que satisface la ley de Bragg, para un determinado valor de λ y D

D: distancia entre planos cristalográficos (Å).

B) Ecuación de Scherrer [73]

La técnica de difracción de rayos X permite estimar el tamaño de cristal promedio en la dirección perpendicular al plano considerado, a través de la medida del ancho a la mitad de la altura de los picos de difracción. Para ello se utiliza la ecuación de Scherrer:

$$t = 0.9 \lambda / [(B^2 - \beta^2)^{1/2} \cos \theta_B].$$

t : tamaño de cristal (Å).

λ : longitud de onda del haz de rayos X (Å).

θ_B : ángulo que satisface la ley de Bragg, para un determinado valor de λ y D (distancia entre planos cristalográficos).

β : ancho instrumental. Se define como el ancho a la mitad de la altura para un pico de una sustancia de referencia en un ángulo cercano a θ_B (en radianes). La sustancia de referencia debe tener cristales de tamaño suficiente como para que el ensanchamiento de los picos sea despreciable.

B: ancho a la mitad de la altura del pico correspondiente a θ_B (en radianes).

C) Aproximaciones de Bruggeman [68] y Maxwell-Garnett [69]

En este trabajo, las aproximaciones de Bruggeman y Maxwell-Garnett se utilizaron para estimar la porosidad a partir del índice de refracción (n) de un film transparente mesoporoso. El índice de refracción se obtiene experimentalmente por elipsometría. Este parámetro se relaciona con la constante dieléctrica (ϵ_e) según $\epsilon_e = n^2$.

a) Aproximación de Bruggeman para dos componentes mezclados al azar:

$$f_1 [(\epsilon_1 - \epsilon_e) / (\epsilon_1 + 2\epsilon_e)] + f_2 [(\epsilon_2 - \epsilon_e) / (\epsilon_2 + 2\epsilon_e)] = 0,$$

donde ϵ_i son las constantes dieléctricas de los dos componentes, f_i son las fracciones en volumen y ϵ_e se determina experimentalmente para el material compuesto.

* Según orden de aparición en el texto.

b) Aproximación de Maxwell-Garnett para dos especies, cuando una es una matriz, con f_2 y ϵ_2 , y la otra es una inclusión, con f_1 y ϵ_1 :

$$f_1 [(\epsilon_1 - \epsilon_2) / (\epsilon_1 + 2\epsilon_2)] - [(f_0 - \epsilon_2) / (\epsilon_0 + 2\epsilon_2)] = 0,$$

$$f_2 [(\epsilon_2 - \epsilon_1) / (\epsilon_2 + 2\epsilon_1)] - [(f_0 - \epsilon_1) / (\epsilon_0 + 2\epsilon_1)] = 0.$$

D) Ley de Bragg [73]

Un material cristalino, por la regularidad de su estructura, es capaz de difractar la radiación X incidente. De forma análoga, en los sistemas mesoporosos, el arreglo de poros presenta la periodicidad necesaria para cumplir con la ley de Bragg:

$$2 D \sin \theta_B = n \lambda.$$

λ : longitud de onda del haz de rayos X (Å).

D: distancia entre planos cristalográficos (para un sistema cristalino) o distancia interporo (para un material mesoporoso) (Å).

θ_B : ángulo que satisface la ley de Bragg, para un determinado valor de λ y D. Para materiales mesoporosos, $2\theta_B < 4^\circ$.

n: orden de difracción.

Referencias

- [1] Mann, S.; Burkett, S.L.; Davis, S.A.; Fowler, C.E.; Mendelson, N.H.; Sims, S.D.; Walsh, D.; Whilton, N.T., *Chem. Mater.* 1997, 9, 2300.
- [2] Fendler, J.H., *Curr. Op. Solid State & Mater. Sci.*, 1997, 2, 365.
- [3] Fendler, J.H., *Chem. Mater.* 1996, 8, 1616.
- [4] Stupp, S.I.; Braun, P.V., *Science* 1999, 277, 1242.
- [5] Sanchez, C.; Soler-Illia, G.J.A.A.; Ribot, F.; Mayer, C.; Cabuil, V.; Lalot, T., *Chem. Mater.* 2001, 13, 3061.
- [6] Soler-Illia, G.J.A.A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J., *Chem. Rev.* 2002, 102, 4093, y referencias allí citadas.
- [7] Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S., *Nature* 1992, 359, 710.
- [8] Beck, J.S.; Vartuli, J.C., *Curr. Opin. in Solid State & Mater. Sci.* 1996, 1, 76, y referencias allí citadas.
- [9] Soler-Illia, G.J.A.A.; Crepaldi, E.; Grosso, D.; Sanchez, C., *Curr. Opinion Colloid Interf. Sci.* 2003, 8, 109.
- [10] Ying, J.Y.; Mehnert, C.; Wong, M.S., *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.* 1999, 38, 57.
- [11] Barton, T.J. et al, *Chem. Mater.* 1999, 11, 2633.
- [12] Zhao, D.; Yang, P.; Huo, Q.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D., *Curr. Opin. in solid State & Mater. Sci.* 1998, 3, 111.
- [13] Göltner, C.G.; Antonietti, M., *Adv. Mater.* 1997, 9, 431.
- [14] Antonietti, M.; Ozin, G.A., *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 28.
- [15] Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H., *Adv. Mater.* 1999, 11, 579.
- [16] Melosh, N.A.; Lipic, P.; Bates, S.F.; Wudl, F.; Stucky, G.D.; Fredederickson, G.H.; Chmelka, B.F, *Macromolecules* 1999, 32, 4332.
- [17] Soler-Illia, G.J.A.A.; Crepaldi, E.; Grosso, D.; Durand, D.; Sanchez, C., *Chem Commun.* 2002, 2298.
- [18] Yang, P.; Deng, T.; Zhao, D.; Feng, P.; Pine, D.; Chmelka, B.F.; Whitesides, G.M. Stucky, G.D., *Science* 1998, 282, 2244.
- [19] Yang, P.; Deng, T.; Zhao, D.; Feng, P.; Pine, D.; Chmelka, B.F.; Whitesides, G.M.; Stucky, G.D., *Science* 1998, 282, 5397.
- [20] Grosso, D.; Soler-Illia, G.J.A.A.; Crepaldi, E.; Charleux, B.; Sanchez, C., *Adv. Funct. Mater.* 2003, 13, 37.
- [21] Luang, D.; Brezesinski, T.; Smarsly, B., *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 10534.
- [22] Nakanishi, K.; Takahashi, R.; Nagakane, T.; Kitayama, K.; Koheiya, N.; Shikata, H.; Soga, N., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2000, 17, 191.
- [23] Nakanishi, K., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2000, 19, 65.
- [24] Nakanishi, K., *J. Porous Mater.* 1997, 4, 67.
- [25] Nakanishi, K.; Soga, N., *J. Am. Cer. Soc.* 1991, 74, 2518.
- [26] Nakanishi, K.; Soga, N., *J. Non-Cryst. Solids* 1992, 139, 1.
- [27] Nakanishi, K.; Komura, H.; Takahashi, R.; Soga, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1994, 67, 1327.

- [28] Nakanishi, K.; Komura, H.; Takahashi, R.; Soga, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1997, 70, 587.
- [29] Kajihara, K.; Yao, T., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2000, 17, 173.
- [30] Kajihara, K.; Yao, T., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2000, 19, 219.
- [31] Kajihara, K.; Nakanishi, K.; Tanaka, K.; Hirao, K.; Soga, N., *J. Am. Cer. Soc.* 1998, 81, 2670.
- [32] Kajihara, K.; Yao, T., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2000, 17, 239.
- [33] Kajihara, K.; Yao, T., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 1998, 12, 185.
- [34] Kajihara, K.; Yao, T., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 1999, 16, 257.
- [35] Kajihara, K.; Yao, T., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 1998, 12, 193.
- [36] Brinker, C.J.; Scherer, G.W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, 1990.
- [37] Pierre, A. C. *Introduction to Sol-Gel Processing*, 1st Edition, Kluwer Academic Publishers Inc., 1998.
- [38] Wen, J.; Wilkes, G.L., *Chem. Mater.* 1996, 8, 1667.
- [39] Blanchard, J.; Ribot, F.; Sanchez, C.; Bellot, P.V.; Trokner, A., *J. Non-Cryst. Solids* 2000, 265, 83.
- [40] Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L., *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10835.
- [41] Klotz, M.; Albouy, P.-A.; Ayral, A.; Ménager, C.; Grosso, D.; Van Der Lee, A.; Cabuil, V.; Babonneau, F.; Guizard, C., *Chem. Mat.* 2000, 12, 1721.
- [42] Besson, S.; Gacoin, T.; Jacquiod, C.; Ricolleau, C.; Babonneau, D.; Boilot, J.P., *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 1331.
- [43] Förster, S.; Antonietti, M., *Adv. Mat.* 1998, 10, 195.
- [44] Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J., *Science* 1995, 269, 1242.
- [45] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D., *Science* 1998, 279, 548.
- [46] Crepaldi, E.L.; Soler-Illia, G.J.A.A.; Grosso, D.; Ribot, F.; Cagnol, F.; Sanchez, C., *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 9770.
- [47] Besson, S.; Gacoin, T.; Ricolleau, C.; Jacquiod, C.; Boilot, J.P., *J. Mater. Chem* 2003, 13, 404.
- [48] Cagnol, F.; Grosso, D.; Soler-Illia, G.J.A.A.; Crepaldi, E.L.; Amenitsch, H.; Sanchez, C., *J. Mater. Chem.* 2003, 13, 61.
- [49] Grosso, D.; Cagnol, F.; Soler-Illia, G.J.A.A.; Crepaldi, E.; Amenitsch, H.; Brunet-Bruneau, A.; Bourgeois, A.; Sanchez, C., *Adv. Funct. Mater.* 2004, 14, 309.
- [50] Soler-Illia, G.J.A.A.; Scolan, E.; Louis, A.; Albouy, P.-A.; Sanchez, C., *New J. Chem.* 2001, 25, 156.
- [51] Gulians, V.V.; Carreon, M.A.; Lin, Y.S., *J. Mem. Sci.* 2004, 235, 53, y referencias allí citadas.

- [52] Ishizuka, N.; Minakuchi, H.; Nakanishi, K.; Hirao, K.; Tanaka, N., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2001, 187-188, 273.
- [53] Rosen, S.L., *Fundamental principles of polymeric materials (2nd Edition)*, John Wiley & Sons, 1993.
- [54] P-G de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press, 1979.
- [55] Scott, R. L., *J. Chem. Phys.* 1949, 17, 279.
- [56] Porter, D.; Easterling, K., *Phase transformations in metals and alloys*, Van Nostrand Reinhold Int., 1981.
- [57] a) Cahn, J.W., *Acta Met.* 1961, 9, 795; b) Cahn, J. W., *J. Chem. Phys.* 1965, 42, 93.
- [58] Soler-Illia, G.J.A.A.; Sanchez, C., *New J. Chem.* 2000, 24, 493.
- [59] Liu, N.; Assink, R.A.; Smarsly, B.; Brinker, C.J., *Chem. Commun.* 2003, 1146.
- [60] Grosso, D.; Balkenende, A.R.; Albouy, P.-A.; Lavergne, M.; Mazerolles, L.; Babonneau, F., *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 2085.
- [61] Crepaldi, E.L.; Grosso, D.; Soler-Illia, G.J.A.A.; Albouy, P.-A.; Amenitsch, H.; Sanchez, C., *Chem. Mater.* 2002, 14, 3316.
- [62] Zhao, D.; Yang, P.; Melosh, N.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Adv. Mater.* 1998, 10, 1380.
- [63] Grosso, D.; Balkenende, A.R.; Albouy, P.-A.; Ayral, A.; Amenitsch, H.; Babonneau, F., *Chem. Mater.* 2001, 13, 1848.
- [64] Soler-Illia, G.J.A.A.; Crepaldi, E.L.; Grosso, D.; Durand, D.; Sanchez, C., *Chem. Commun.* 2002, 2298.
- [65] Lattimer, R.P., *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2000, 56, 61.
- [66] Louis, A., *Matériaux hybrides à base d'oxydes de métaux de transition, DEA de Chimie Inorganique: de la molécule au matériau*, Ecole Supérieure de Physique et Chimie de la ville de Paris, 1999-2000.
- [67] Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, Ed. Wiley & Sons, 3rd edition, 2001.
- [68] Bruggeman, D.E., *Ann. Phys.* 1935, 24, 636.
- [69] Maxwell-Garnett, J.C., *Philos. Trans. R. Soc.* 1906, 203, 385.
- [70] Angelomé, P.C.; Aldabe-Bilmes, S.; Calvo, M.E.; Crepaldi, E.L.; Grosso, D.; Sanchez, C.; Soler-Illia, G. J. A. A., *New J. Chem.* 2005, 29, 59.
- [71] Angelomé, P.C.; Soler-Illia, G. J. A. A., *Chem. Mater.* 2005, 17, 322, y referencias allí citadas.
- [72] Bourgeois, A.; Brunet Bruneau, A.; Fisson, S.; Demarets, B.; Grosso, D.; Cagnol, F.; Sanchez, C., *Thin Solid Films* 2004, 447-448, 46.
- [73] Cullity, B. D., *Elements of X-Ray diffraction*, Ed. Addison-Wesley, 1978.