Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis Doctoral

Control estructural de películas delgadas mesoporosas de TiO2 y su efecto sobre el transporte y la reactividad en ambientes confinados

Steinberg, Paula Yael

2018

Este documento forma parte de las colecciones digitales de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en bibliotecadigital.exactas.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the digital collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in bibliotecadigital.exactas.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Steinberg, Paula Yael. (2018). Control estructural de películas delgadas mesoporosas de TiO2 y su efecto sobre el transporte y la reactividad en ambientes confinados. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
https://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n6479_Steinberg

Cita tipo Chicago:
Steinberg, Paula Yael. "Control estructural de películas delgadas mesoporosas de TiO2 y su efecto sobre el transporte y la reactividad en ambientes confinados". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2018.
https://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n6479_Steinberg

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. **Contacto:** bibliotecadigital.exactas.uba.ar
Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis Doctoral

Control estructural de películas delgadas mesoporosas de TiO2 y su efecto sobre el transporte y la reactividad en ambientes confinados

Steinberg, Paula Yael

2018

Este documento forma parte de las colecciones digitales de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en bibliotecadigital.exactas.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the digital collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in bibliotecadigital.exactas.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Steinberg, Paula Yael. (2018). Control estructural de películas delgadas mesoporosas de TiO2 y su efecto sobre el transporte y la reactividad en ambientes confinados. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
https://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n6479_Steinberg

Cita tipo Chicago:
Steinberg, Paula Yael. "Control estructural de películas delgadas mesoporosas de TiO2 y su efecto sobre el transporte y la reactividad en ambientes confinados". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2018.
https://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n6479_Steinberg

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. **Contacto:** bibliotecadigital.exactas.uba.ar
Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Control estructural de películas delgadas mesoporosas de TiO_2 y su efecto sobre el transporte y la reactividad en ambientes confinados

Tesis presentada para optar al título de Doctora de la Universidad de Buenos Aires en el área Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

Paula Yael Steinberg

Director de tesis:
Dr. Galo Juan de Ávila Arturo Soler-Illia

Directora Asistente:
Dra. Paula C. Angelomé

Consejero de Estudios:
Dr. Gabriel J. Gordillo

Lugar de trabajo:
Gerencia Química-Centro Atómico Constituyentes -Comisión Nacional de Energía Atómica

Buenos Aires, 2018

Resumen

Control estructural de películas delgadas mesoporosas de TiO_2 y su efecto sobre el transporte y la reactividad en ambientes confinados

Los óxidos mesoporosos presentan elevadas áreas específicas (200-1000 m^2/g) y poros ordenados monodispersos cuyo diámetro puede regularse entre 2 y 50 nm. Se han desarrollado hasta el momento una gran variedad de técnicas químicas suaves que permiten obtenerlos a partir de la combinación del autoensamblado de moléculas anfifílicas y reacciones sol-gel. Además, es posible combinar estos materiales con nanopartículas (NPs) metálicas, mediante diversas técnicas. Entre todas las posibles formas de procesamiento de estos óxidos, las películas delgadas mesoporosas (PDMs) son especialmente interesantes, ya que pueden integrarse en gran variedad de dispositivos electrónicos u ópticos.

Esta tesis propone obtener PDMs de dióxido de titanio con porosidad y propiedades estructurales controladas y bien definidas, y utilizarlas como plataformas para estudiar el efecto del confinamiento en el transporte de moléculas y en reacciones químicas.

En este trabajo, se obtuvieron PDMs de TiO_2 con poros de diámetro entre 2 y 10 nm sobre vidrio conductor (ITO), silicio o vidrio mediante *dip* o *spin-coating* utilizando tres moldes de poros diferentes: los copolímeros tribloque Pluronic F127 y Pluronic P123, y la molécula dibloque Brij 58. Las películas se sometieron a diferentes tratamientos térmicos con el propósito de regular las propiedades finales del material poroso, que fueron debidamente caracterizadas. En particular, se profundizó y amplió la caracterización del sistema moldeado con Brij 58, muy acotado en bibliografía, el cual presenta tamaño de poros y espesor de pared menores que los materiales obtenidos a partir de copolímeros tribloque. Por lo tanto, representa una plataforma propicia para estudiar efectos de confinamiento.

Se estudió el transporte de sondas electroquímicamente activas ($Fe(CN)_6^{3-}$, $Ru(NH_3)_6^{3+}$ y Ferrocenometanol) desde la solución hacia el sustrato a través del sistema mesoporoso mediante voltametría cíclica (VC). Se encontró que existe un complejo mecanismo en el que hay que tener en cuenta caminos paralelos de adsorción superficial y transporte en la fase acuosa, que depende fuertemente de las dimensiones del sistema. Por espectroscopía de correlación de fluorescencia (FCS), en tanto, se logró describir cuantitativamente cómo la estructura y dimensiones de poros de las PDMs y la fuerza iónica modulan la difusión de una sonda fluorescente (Rodamina B).

Por otra parte, se estudió el crecimiento de NPs de Au dentro de los sistemas de mesoporos. Se encontró que tanto la cantidad como el tamaño de las NP obtenidas depende marcadamente del tamaño de los poros y de su organización espacial. Finalmente, se evaluó la influencia de las características de las NPs formadas en una aplicación como sensores basados en espectroscopía Raman aumentada por superficie (SERS), encontrándose resultados prometedores.

Los resultados obtenidos permitieron demostrar que es posible modular a escala nanométrica las dimensiones de las estructuras porosas a través del procesamiento de PDMs, y que esta modulación tiene relevancia tanto en el transporte como en la reactividad de diferentes especies químicas.

Palabras clave: películas delgadas mesoporosas, dióxido de titanio, confinamiento, transporte, voltametría cíclica, nanopartículas metálicas

Abstract

Structural control of TiO_2 mesoporous thin films and its effects on the transport and reactivity within confined environments

Mesoporous oxides present large specific surfaces (200-1000 m^2/g) and ordered monodispersed pores, whose diameter can be adjusted between 2 and 50 nm. Up to the present, a variety of soft chemical techniques have been developed to obtain these materials by combining evaporation induced self-assembly of amphiphilic molecules and sol-gel reactions. In addition, it is possible to combine these materials with metallic nanoparticles (NPs), using several techniques. Among all the ways of processing such oxides, mesporoporous thin films (MTFs) are particularly interesting, since they can be integrated into a wide variety of electronic or optical devices.

This thesis proposes to obtain TiO_2 MTFs with well-defined controlled porosity and structural properties, and to use them as platforms to study the effect of confinement on chemical reactions and molecules transport.

In this work, TiO_2 MTFs with pore diameter between 2 – 10 nm were deposited onto conductive glass (ITO), silicon or glass by dip or spin-coating using three different pore templates: triblock copolymers Pluronic F127 and Pluronic P123, and the diblock molecule Brij58. Films were exposed to different heat treatments in order to regulate the final properties of the porous material, which were properly characterized. In particular, the characterization of Brij 58 templated system, very scarce in the literature, was extended, since it represents an ideal platform to study confinement effects due to it's the smaller pore diameter and wall thickness when compared with the triblock copolymers templated oxides.

The transport of electrochemically active probes ($Fe(CN)_6^{3-}$, $Ru(NH_3)_6^{3+}$ and Ferrocenemethanol) from the solution to the substrate through the mesoporous systems was studied by means of cyclic voltammetry (CV). The experiments demonstrated that a complex mechanism is involved in such transport, in which it is necessary to take into account parallel paths of superficial adsorption and transport in the aqueous phase. Moreover, the mechanism depends strongly on the system's dimensions. Meanwhile, by using fluorescence correlation spectroscopy (FCS) it was possible to quantitatively describe how the structure and dimensions of the MTFs pores and the ionic strength modulate the diffusion of a fluorescent probe (Rhodamine B).

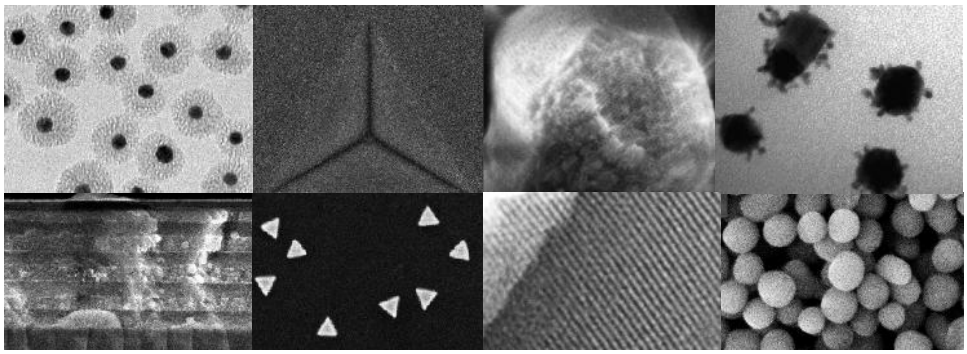
On the other hand, the growth of Au NPs within mesoporous systems was studied. Both the quantity and the size of the obtained NPs depended markedly on the pores size and their spatial organization. Finally, the influence of the characteristics of those NPs in an application as sensors based on Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) was evaluated, with promising results.

The results obtained in this work allowed demonstrating that it is possible to modulate the dimensions of porous structures at nanometric scale, through processing of MTFs. Moreover, this modulation is relevant for molecular transport and reactivity of different chemical species.

Keywords: mesoporous thin films, titanium dioxide, confinement, transport, cyclic voltammetry, metallic nanoparticles

A Leo y a nuestras familias

Agradecimientos



Esta tesis es el resultado de trabajo en conjunto y fue apoyado por muchísimas personas e instituciones a quienes agradezco inmensamente.

En primer lugar, quiero agradecer a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales por formar parte de mi formación académica desde la licenciatura hasta el doctorado. A la Gerencia Química de la Comisión Nacional de Energía Atómica por recibirme y ser mi lugar de trabajo y de crecimiento durante tanto tiempo! A CONICET por otorgarme la beca que me permitió seguir adelante con mis estudios y mi formación científica.

Por el financiamiento necesario para el trabajo en el laboratorio quiero agradecer a la ANPCyT, a LNLS por el acceso para realizar las campañas que hoy me permiten mostrar resultados de SAXS, a CERIC-ERIC y a Elettra por la campaña DXRL-SAXS y a MinCyT por el subsidio que nos permitió afianzar la colaboración con Austria.

También quiero agradecer a todas las personas que me ayudaron tanto en lo profesional como en lo personal:

A mis directores y padres científicos, Pau y Galo, que me guiaron y acompañaron desde mis primeros pasos en la química y por enseñarme el maravilloso mundo de los materiales mesoporosos. ¡Felices 15 años! ☺ A Galo por abrirme las puertas de su grupo el día cero y permitirme crecer ahí. A Pau por su aura mágica, por ayudarme a bajar los pies a la tierra cuando lo necesitaba.

A Ceci, por su compañerismo y por ser mi mentora en el día a día, mi codirectora adoptiva ☺

A Nanoquímica por recibirme desde siempre, a cada uno de sus integrantes y visitantes por transmitirme sus inquietudes, ayudarme con las mías, enseñarme todo lo que sabían y dejarme enseñarles lo que sé, bancarme en mis malos días y por compartir cosas ricas y mates. Gracias por compartir conmigo sus fotos de SEM y TEM (las que aparecen en esta sección), de las cuales soy fanática, y permitirme encontrarles su correlato en el mundo macro. Me

aguantaron por generaciones y aún así me hacen sentir bienvenida cada día. El doctorado fue por sólo 5 años pero el *background* se siente, así que la lista es larga y espero que siga creciendo (en orden alfabético para que nadie se ofenda): Ale, Aleka, Andi, Andre, Ane, Ángel, Barbi, Connie, Daiana, Daniel, Denis, Diego L., Diego P., Dolo, Edu, Esteban, Estefi, la Fer, Franco, Gerardo, Germán, Iani, Javo, Jaz, Jose, Juani, Juanjo, Laura, Luz, Martín B., Mechi, Nina, el Pana, Paula Z. A., Rusbel, Santi, Saša, Tanja, Vanesa, Vero, la otra Vero, Victor, Yami.

A Seba un agradecimiento aparte, por acompañarme en el arduo camino transitado con los patos, que no podría haber superado sola.

A Diego L. por la colaboración continua con la caracterización del sistema TB y por su ayuda en un montón de aspectos cotidianos en el labo y en la oficina.

A Mechi por ayudarme a darle un giro colorido a mi tesis con las NPs de Au.

A Yami por darme el último empujón que necesitaba para terminar de escribir y por su compañerismo.

A Vero por tener ese don para encontrar archivos perdidos.

A Naoki un agradecimiento especial por ser un influyente en el grupo. Sin él no sabríamos hacer takoyaki ni decir: ワタシタチハ ロ ニイル

A Jose por esos momentos “trabajo muy duro, como un esclavo”.

A Santi por haber vuelto; te extrañábamos.

A Juani por levantarme el ánimo y fotografiar EL momento de fin de escritura.

A Rega por las charlas y los consejos.

A Laura, Martín, Nico, Leti, Mechi por su buena onda, por ser como parte del grupo y estar siempre dispuestos a dar una mano.

A Gustavo Giménez y Gabriel Ybarra por la colaboración y discusiones sobre los resultados de electroquímica. A Gustavo por facilitarme el Moai y la foca para mi comparación nano-macro.

Vale, Juan y su grupo por las mediciones de FCS y la colaboración que realizamos.

A Benedetta, Heinz y su grupo por abrirnos las puertas de su laboratorio, por la colaboración que realizamos y, por supuesto, por culturizarnos sobre las osmizas y el helado de ricota y pistacho.

A Sergio, Ariel y Franco por recibirme en su grupo, hacerme sentir como una integrante más y por ayudarme a interpretar las medidas de voltametría cíclica. Gracias por presentarme a Matsuda!

A Diego Hunt por su ayuda en la interpretación de los espectros de FTIR.

A Claudia y a Silvio por las imágenes de SEM. A Claudia en particular por dejarme soltar mi imaginación e inmortalizar el lado artístico de las muestras.

A Gonzalo por las imágenes de TEM.

A los integrantes del T6 por dejarme quedarme en su oficina, por compartir mates y risas. Al pequeño Rolo por estar siempre con una sonrisa, por transmitirme tranquilidad y positivismo.

A los profesores de facultad y de los distintos cursos a los que asistí que me permitieron fusionar las dudas de mi tesis con los contenidos de las materias.

A Graciela por su amabilidad y buena predisposición.

A Alejandra por su supereficiencia y buena onda. No sé qué haríamos sin ella!

A mis compañeros y profesores del curso de RX en Mendoza, de la escuela de mesoporosos en Santa Fe y de la ETNA por enseñarme tanto, por enriquecerme en lo académico y en lo personal.

A Diego O. por escucharme y aconsejarme.

A Pau Vena por las charlas y las catarsis.

A mis alumnos y compañeros de docencia por permitirme dejar mi granito de arena en las próximas generaciones.

A Diego, Dofi, Jenni y Iani porque todo es más fácil cuando se come rico con amigos ☺

A Dani y a Ash por aguantar mi locura desde el CBC.

A Cristián por su amistad y por su ayuda con SAXS.

A Ampi y al espacio de Cristal por ser un combo sanador y de buena energía.

A Cintia por su amistad, por nuestras charlas y por las tardes de mates.

A Loli por su buena energía.

A Euge, Kevin, Moisés, Velia, Dani y Vale por las pelis y fondues.

A Moni por creer en mí y alentarme siempre.

A mi familia postiza por ser, por estar, por alegrarnos las reuniones.

A la familia de Leo por su cariño y saber entenderme mientras escribía.

A mi familia por el aguante permanente, por apoyarme en mis proyectos y por estar siempre.

A Leo por su amor incondicional. Por aguantarme, cocinarme rico y lograr que estos años, sobre todo la escritura, fueran más llevaderos.

Y cómo olvidarnos del niño rata…

Índice

Resumen i

Abstract iii

Agradecimientos ix

Índice xiii

Abreviaturas xix

CAPÍTULO 1. Introducción y objetivos 1-1

1.1 Óxidos mesoporosos 1-1

1.2 Proceso sol-gel y autoensamblado inducido por evaporación 1-2

1.2.1 Proceso sol-gel 1-3

1.2.2 Autoensamblado de surfactantes inducido por evaporación 1-4

1.3 Procesamiento como películas delgadas 1-5

1.4 Consolidación del óxido y eliminación del surfactante 1-8

1.5 El caso de las películas delgadas mesoporosas de TiO_2 1-8

1.5.1 Obtención 1-8

1.5.2 Caracterización y propiedades 1-10

1.6 Transporte y reactividad en materiales mesoporosos 1-11

1.6.1 Condiciones de confinamiento en mesoporos 1-11

1.6.2 Transporte a través de materiales mesoporosos 1-12

1.7 Objetivos del trabajo de tesis 1-15

1.8 Bibliografía 1-16

CAPÍTULO 2. Efectos del procesamiento: caracterización química y estructural 2-1

2.1 Introducción 2-1

2.2 Preparación de soles y películas 2-6

2.2.1 Preparación de los soles 2-6
2.2.1.1 Composición 2-6
2.2.1.2 Preparación 2-7
2.2.2 Depósito de las películas 2-8
2.2.3 Consolidación de la matriz, eliminación del molde y cristalización 2-9
2.3 Evolución química del material con la temperatura 2-11
2.3.1 Equipamiento y preparación de las muestras 2-11
2.3.2 Resultados y discusión 2-13
2.3.2.1 Solvente: etanol 2-14
2.3.2.2 Precursor: tetraetóxido de titanio 2-15
2.3.2.3 TiO_2 No Mesoporoso 2-15
2.3.2.4 Surfactantes: Brij 58, Pluronic F127 y Pluronic P123 2-17
2.3.2.5 Películas delgadas mesoporosas de TiO_2: TB, TF y TP 2-19
2.4 Evolución estructural de los poros con la temperatura 2-23
2.4.1 Ordenamiento poroso determinado por microscopías electrónicas 2-23
2.4.1.1 Equipamiento y preparación de las muestras 2-23
2.4.1.2 Resultados y discusión 2-24
2.4.2 Ordenamiento poroso por dispersión de rayos X a bajo ángulo 2-27
2.4.2.1 Equipamiento y preparación de las muestras 2-30
2.4.2.2 Resultados y discusión 2-30
2.4.3 Porosidad y tamaño de poros 2-33
2.4.3.1 Equipamiento y preparación de las muestras 2-34
2.4.3.2 Resultados y discusión 2-35
2.4.4 Contracción del espesor en función de la temperatura para sistemas $Im\bar{3}m$ 2-39
2.5 DXRL como método de síntesis a temperatura ambiente 2-40
2.5.1 Introducción: DXRL combinado con PDMT 2-41
2.5.2 Equipamiento y preparación de las muestras 2-42
2.5.3 Resultados y discusión 2-44
2.5.3.1 Efecto de la dosis de rayos X 2-44
2.5.3.2 Composición química 2-45
2.5.3.3 Distribución espacial de poros 2-46

2.5.3.4 Cristalinidad 2-49
2.5.3.5 Litografía con rayos X de alta energía 2-50
2.6 Conclusiones 2-56
2.7 Bibliografía....2-57

CAPÍTULO 3. Estudio de la preparación de películas delgadas mesoporosas de TiO_2 usando Brij 58 como molde supramolecular 3-1
3.1 Introducción....3-1
3.2 Preparación de las muestras y técnicas utilizadas 3-3
3.2.1 Depósito de las películas y tratamiento térmico 3-3
3.2.2 Caracterización....3-4
3.2.2.1 Espesor y porosidad mediante PEA....3-4
3.2.2.2 Estructura porosa mediante TEM y SEM 3-4
3.2.2.3 Cristalinidad mediante difracción de rayos X....3-4
3.2.2.4 Cristalinidad mediante espectroscopía Raman....3-5
3.2.3 Comportamiento fotocatalítico....3-5
3.3 Resultados y discusión....3-7
3.3.1 Evolución del orden poroso y del espesor....3-7
3.3.2 Evolución de la porosidad y del tamaño de poro....3-8
3.3.3 Evolución térmica de las paredes de TiO_2 3-10
3.3.3.1 Estudios de cristalinidad por XRD 3-12
3.3.3.2 Determinación de cristalinidad mediante espectroscopía Raman 3-12
3.3.3.3 Cristalinidad: correlación entre los resultados de XRD, Raman y PEA....3-13
3.4 Fotocatálisis 3-16
3.5 Conclusiones 3-19
3.6 Bibliografía....3-20

CAPÍTULO 4. Difusión de sondas a través de las redes mesoporosas 4-1
4.1 Introducción....4-1
4.1.1 Voltametría cíclica....4-2

4.1.1.1 Fundamentos de la técnica 4-2
4.1.1.2 Aplicación para caracterizar películas mesoporosas 4-3
4.1.1.3 Análisis de datos: modelos utilizados 4-4
4.1.1.3.1 Electrodos planos 4-4
4.1.1.3.2 Electrodos parcialmente bloqueados 4-5
4.1.2 Espectroscopía de correlación de fluorescencia 4-7
4.2 Ensayos preliminares cualitativos 4-9
4.2.1 Azul de metileno 4-9
4.2.2 Rodamina B y Fluoresceína 4-11
4.3 Estabilidad química de la matriz porosa 4-13
4.4 Voltametría cíclica 4-15
4.4.1 Equipamiento y metodología 4-15
4.4.2 Resultados y discusión 4-17
4.4.2.1 Sondas electroquímicamente activas utilizadas 4-17
4.4.2.2 Efecto de la geometría del área de ITO expuesta 4-18
4.4.2.3 Análisis según modelo de Randles-Ševčík 4-21
4.4.2.4 Análisis según modelo de electrodos parcialmente bloqueados 4-23
4.4.2.4.1 Sonda neutra en PDMTs calcinadas a 350°C 4-24
4.4.2.4.2 Sonda neutra en sistemas calcinados a 400°C 4-27
4.4.2.4.3 Sonda neutra en sistemas calcinados a 200°C 4-31
4.4.2.4.4 Sonda negativa en sistemas calcinados a 350°C 4-33
4.4.2.4.5 Sonda negativa en sistemas calcinados a 200°C 4-36
4.4.2.4.6 Sonda negativa en sistemas calcinados a 400°C 4-38
4.4.2.4.7 Sonda positiva 4-40
4.4.2.5 Conclusiones parciales 4-43
4.5 Espectroscopía de correlación de fluorescencia 4-43
4.5.1 Equipamiento y metodología 4-44
4.5.2 Resultados y discusión 4-44
4.5.3 Conclusiones parciales 4-49
4.6 Conclusiones del capítulo 4-49
4.7 Apéndice 4-51

4.7.1 Cálculo del área de poros por consideraciones geométricas 4-51

4.7.2 Cálculo del área de poros por análisis de imágenes 4-52

4.7.3 Detalles experimentales de las mediciones de FCS y FRAP 4-53

4.8 Bibliografía 4-54

CAPÍTULO 5. Materiales compuestos Au@PDMT 5-1

5.1 Introducción 5-1

5.1.1 Nanopartículas metálicas y resonancia plasmónica 5-1

5.1.2 Factores determinantes en la posición del plasmón 5-3

5.1.3 Espectroscopía Raman amplificada por superficie (SERS) 5-5

5.1.4 Sistemas compuestos por PDM y NPs metálicas 5-7

5.2 Formación de NPs de Au dentro de los poros de PDMTs 5-7

5.2.1 Preparación de las muestras 5-7

5.2.2 Equipamiento 5-9

5.2.2.1 Reflectometría de rayos X 5-9

5.2.2.2 Espectroscopía UV-visible 5-11

5.2.2.3S EM y TEM 5-12

5.2.2.4 Espectroscopía de RX dispersiva en energía (EDS) 5-12

5.2.3 Resultados y discusión 5-12

5.3 Crecimiento de puntas de Au sobre NPs recubiertas de PDMTs 5-21

5.3.1 Preparación de las muestras 5-22

5.3.2 Crecimiento de las NP de Au 5-23

5.3.3 Equipamiento 5-23

5.3.4 Resultados y discusión 5-23

5.4 Correlación entre difusión de sondas y crecimiento de NPs de Au. 5-31

5.5 Evaluación como sustratos SERS 5-32

5.5.1 Preparación de las muestras 5-32

5.5.1.1 Incubación de la sonda en los sistemas Au@PDMTs. 5-32

5.5.2 Equipamiento 5-32

5.5.2.1 Espectroscopía Raman 5-32

5.5.3 Resultados y discusión 5-33

5.6 Conclusiones..... 5-39

5.7 Bibliografía 5-40

CAPÍTULO 6. Conclusiones generales y perspectivas 6-1

6.2 Bibliografía 6-4

Anexo... 7-1

Abreviaturas

PDM(T) = película delgada mesoporosa (de TiO_2)

AEIE: autoensamblado inducido por evaporación

ITO = óxido de indio dopado con estaño (siglas por su nombre del inglés)

VC = voltametría cíclica

i = corriente

ip = corriente de pico en voltametría cíclica, restando la línea de base

E = potencial electroquímico

Ep = potencial electroquímico de la ip

⊿E = Diferencia de potencial entre ip catódica y ip anódica de un voltagrama cíclico

FcMeOH = ferrocenometanol

EPB = Electrodo Parcialmente Bloqueado

SEM = microscopía electrónica de barrido (por sus siglas del inglés)

TEM = microscopía electrónica de transmisión (por sus siglas del inglés)

SAED = difracción de electrones de área selecta (por sus siglas del inglés)

XRD= difracción de rayos X

PEA = poroelipsometría ambiental

XRR= reflectividad de rayos X (por sus siglas del inglés)

SAXS = dispersión de rayos X a bajo ángulo (por sus siglas del inglés)

AC = ángulo de contacto

NP = nanopartícula

TEOT = tetraetóxido de titanio

EtOH = etanol

TF = sistema TiO_2 cuyos poros fueron moldeados con Pluronic F127

TB = sistema TiO_2 cuyos poros fueron moldeado con Brij 58

TP = sistema TiO_2 cuyos poros fueron moldeados con Pluronic P123

SF = sistema SiO_2 cuyos poros fueron moldeados con Pluronic F127

TNM = sistema TiO_2 sin mesoporosidad (Titania No Mesoporosa)

SNM = sistema SiO_2 sin mesoporosidad (SílicaNo Mesoporosa)

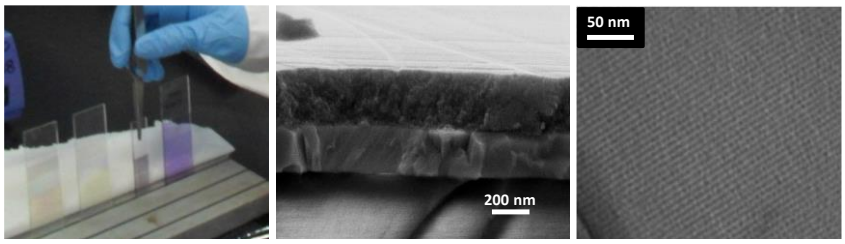
FCS = espectroscopía de correlación de fluorescencia (por sus siglas en inglés)

u.a. = unidades arbitrarias

AM = azul de metileno

DXRL = litografía por rayos X de alta energía

CAPÍTULO 1. Introducción y objetivos



Las películas delgadas mesoporosas de TiO_2 presentan grandes áreas específicas (200-1000 m^2/g) y arreglos ordenados de poros monodispersos, cuyo tamaño puede estar entre 2 y 50 nm. Estos materiales se caracterizan por las propiedades combinadas de un sistema poroso altamente controlado (naturaleza y composición de la matriz inorgánica, tamaño, distribución espacial de poros) y aquéllas propias de una película delgada (control del espesor, transparencia, posibilidad de conexión con un electrodo, etc.). Su atractivo para esta tesis consistió en su estabilidad química y su utilización como plataforma para el estudio de transporte y reactividad en condiciones de confinamiento dentro de los poros. En este capítulo se presenta un breve resumen de la historia de estos materiales, las formas de sintetizarlos y su utilización para el estudio en condiciones de confinamiento; además de los objetivos de esta tesis.

1.1 Óxidos mesoporosos

De acuerdo a la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), los materiales mesoporosos son aquellos cuyos poros presentan diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm. Por debajo y por encima de estas dimensiones, los materiales porosos se clasifican como microporosos (poros con diámetros entre 0,3 y 2 nm) y macroporosos (mayores a 50 nm), respectivamente.[1]

El estudio de materiales mesoporosos fue inspirado en las zeolitas, que son utilizadas en sorción y catálisis pero cuya aplicación se limita a moléculas pequeñas. Los materiales mesoporosos, en cambio, permiten trabajar con compuestos de mayor tamaño incluyendo proteínas, polímeros y nanopartículas.[2-7] Otra característica del tamaño de sus poros es su rol en procesos de confinamiento que le aporta atractivo en estudios de catálisis, nanoreactores, nanofluídica y difusión.[8-12]

El desarrollo de materiales basados en óxidos mesoporosos con poros ordenados y de tamaño controlado comenzó con los trabajos de científicos de la Mobil Oil Corporation quienes en 1992 reportaron la síntesis de sílica mesoporosa con canales cilíndricos ordenados hexagonalmente, llamada MCM-41.[13] Este primer acercamiento a los materiales mesoporosos consistió en la

condensación de sílica en condiciones básicas y en presencia del surfactante alquiltrimetilamonio como molde supramolecular. Desde ese momento, el estudio de este tipo de materiales se extendió ampliamente hacia diferentes óxidos metálicos (TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, SnO_2, Nb_2O_5, WO_3, y óxidos mixtos), distintos ordenamientos de poros, utilización de moldes de poros variados y procesamiento como, por ejemplo, polvos, xerogeles, fibras, monolitos, partículas y películas.[14-16]

1.2 Proceso sol-gel y autoensamblado inducido por evaporación

Una estrategia atractiva para la fabricación de óxidos mesoporosos involucra la combinación del método *sol-gel* y el autoensamblado de surfactantes inducido por evaporación.[16-19] En la Figura 1.1 se muestra un esquema general de la evolución conjunta de ambos procesos.

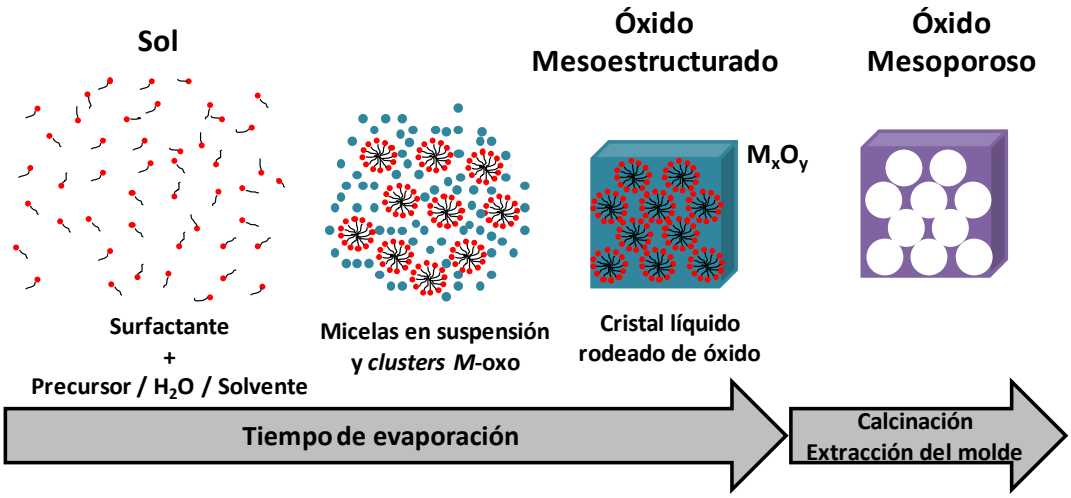


Figura 1.1. Esquema general de la combinación de los métodos sol-gel y autoensamblado de surfactantes inducido por evaporación.

Como se esquematiza en la Figura 1.1, el autoensamblado de surfactantes da lugar a la formación de micelas y estas, a su vez, se autoensamblan formando un cristal líquido liotrópico.[17] Al mismo tiempo, tienen lugar reacciones sol-gel de hidrólisis y condensación del precursor del óxido, formándose *clusters* tipo M-oxo que luego forman un gel alrededor de las micelas. Cuando el gel alcanza un grado avanzado de condensación, ya sea mediante un tratamiento térmico a baja temperatura,[18] mediante irradiación con rayos X de alta energía[20] o mediante evaporación por tiempo prolongado,[21] se obtiene un óxido mesoestructurado. Finalmente, la eliminación del surfactante da lugar a un óxido mesoporoso.

En las siguientes secciones se describen por separado y con mayor detalle los procesos involucrados.

1.2.1 Proceso sol-gel

La síntesis mediante reacciones sol-gel[22] es particularmente atractiva para la obtención de óxidos debido al uso de bajas temperaturas, en comparación con la síntesis convencionales de cerámicos. Esta característica permite el control más eficiente y simple de la cinética de las reacciones involucradas, y de la nucleación y el crecimiento de partículas. Así, es posible obtener de maneara sencilla fases metaestables, y materiales híbridos orgánico-inorgánicos. Además, estas condiciones suaves de síntesis permiten procesar los materiales obtenidos de diversas maneras,[18] por ejemplo, polvos, fibras, monolitos, nanopartículas, etc.

El proceso sol-gel se basa en la polimerización controlada de un precursor inorgánico (alcóxidos, organoalcóxidos, sales, etc.) partiendo de una solución (llamada sol) que contiene el precursor del óxido, agua y, eventualmente un solvente y/o un catalizador. La formación del óxido por este proceso implica la conexión de un átomo central (Si, Al, Ti, Zr, etc.) con puentes oxo o hidroxo para generar hidroxopolímeros en solución.[18] Para ello se hace reaccionar un precursor MX_4 o $M(OR)_4$ (donde M es el metal, X es un anión inorgánico y R es un grupo orgánico) con agua. La reacción ocurre en dos pasos: hidrólisis y condensación. La hidrólisis del grupo alcóxido (o de un anión) da lugar a un hidroxocompuesto según la Ecuación 1.1:

$$M - OR + H_2O \rightarrow HO - M + ROH \qquad \textbf{Ecuación 1.1}$$

La especie hidroxilada reacciona con otros centros mediante reacciones de condensación, cuyos productos son oligómeros. La condensación puede dar lugar a un puente oxo o un puente hidroxo según las Ecuaciones 1.2 y 1.3, respectivamente.

$$HO - M + AO - M \rightarrow M - O - M + A - OH \qquad \textbf{Ecuación 1.2}$$

$$HO - M + AO - M \rightarrow M - (OH) - M - OA \qquad \textbf{Ecuación 1.3}$$

Donde A = H o algún grupo orgánico (R).

A partir de estas reacciones se forma un gel, es decir una red bicontinua tridimensional continua formada por una fase sólida que se expande e interpenetra a lo largo de un medio líquido.

Las velocidades de las reacciones de hidrólisis y condensación dependen del precursor inorgánico. En el caso particular de precursores de metales de transición, como los alcóxidos o cloroalcóxidos de titanio estudiados en esta tesis, ambas reacciones son rápidas y es necesario el uso de medios de reacción extremadamente ácidos (pH < 1) o de complejantes del centro metálico para controlar la velocidad de ambas reacciones.[18] Esta alta reactividad se debe

principalmente a la baja coordinación que presentan los centros metálicos en los reactivos de partida, lo que favorece la incorporación de ligantes nucleofílicos como el H_2O. En el caso del Ti (IV), su número de coordinación es 4 en los reactivos precursores como $TiCl_4$ o tetraetóxido de Ti, mientras que su saturación se alcanza con coordinación 6.

1.2.2 Autoensamblado de surfactantes inducido por evaporación

El concepto de autoensamblado inducido por evaporación *(*AEIE) fue introducido por el grupo de Brinker a fines de la década de 1990.[17] En términos generales, el AEIE consiste en la formación de estructuras supramoleculares de surfactantes y de bloques de construcción inorgánicos, inducida por la evaporación del solvente en el que el surfactante y los precursores inorgánicos se hallan inicialmente disueltos.[19]

Los surfactantes poseen una estructura química anfifílica; es decir que, dentro de su estructura molecular, hay uno o varios dominios hidrofílicos y uno o varios dominios hidrofóbicos.[17; 23] Cuando la concentración de surfactante en el medio es baja, estas moléculas anfifílicas están disueltas en el solvente y se mantienen sin interactuar entre ellas. Al ir aumentando su concentración, éstas comienzan a interactuar y se posicionan de manera tal de disminuir la energía del sistema. A partir de la concentración micelar crítica (cmc) estas moléculas se autoensamblan formando micelas; es decir que, en un solvente polar, los dominios hidrofóbicos se repliegan entre sí y los dominios hidrofílicos quedan expuestos al solvente. A medida que la concentración se incrementa, las micelas interactúan entre ellas dando lugar a uno o más arreglos regulares, denominados cristales líquidos liotrópicos. El ordenamiento espacial de las micelas depende de las características y concentración de la molécula anfifílica y de las condiciones del medio en el que se encuentran (identidad del solvente, temperatura y fuerza iónica).[24] En la Figura 1.2 se esquematizan las situaciones previamente mencionadas para distintas concentraciones del surfactante.

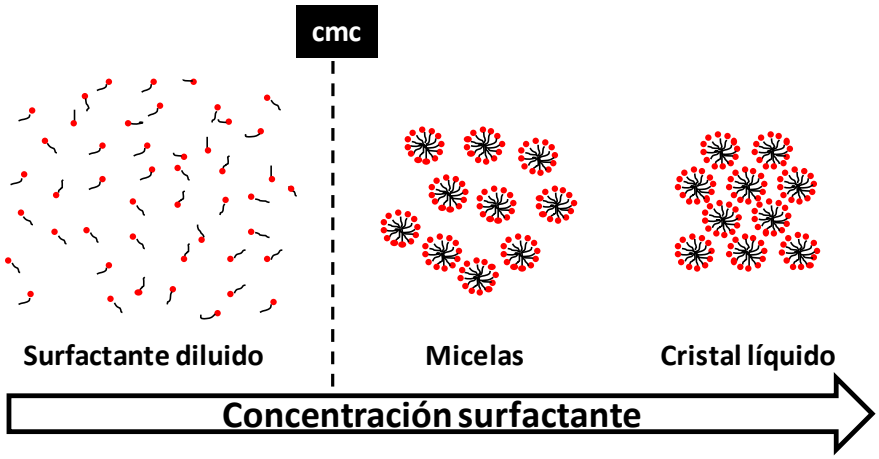


Figura 1.2. Representación esquemática del ordenamiento de las moléculas de surfactante y de las micelas en función de la concentración de surfactante en un solvente polar. Los círculos rojos representan los dominios hidrofílicos del surfactante y las líneas negras los dominios hidrofóbicos.

Durante la preparación de óxidos mesoporosos, simultáneamente con el autoensamblado de las moléculas de surfactante, ocurre el ordenamiento de los bloques de construcción inorgánicos que dan lugar a la formación de una matriz mesoestructurada, acomodándose alrededor de las micelas.[19; 25] Este ensamblado conjunto ocurre gracias a la interacción atractiva entre los fragmentos hidrofílicos de las moléculas del surfactante con los *clusters* hidrofílicos Ti-oxo, lo que da lugar a una interfase orgánica-inorgánica estable alrededor de las micelas; existe amplia evidencia experimental, y recientemente teórica, que acompañan este modelo.[19; 26-28]

Es importante destacar que en la actualidad se conocen una gran variedad de moléculas que dan lugar a arreglos supramoleculares. Además, existe un gran conocimiento de sus características fisicoquímicas, sus diagramas de fases en función de la temperaturas y en mezclas de solventes, etc.[16; 29-31] Este conocimiento permite la obtención de una gran variedad de óxidos mesoporosos, tanto en cuanto a composición como a la distribución espacial de los poros.

1.3 Procesamiento como películas delgadas

Las películas delgadas de óxidos mesoporosos se preparan habitualmente mediante las técnicas de *dip o spin-coating,* haciendo uso del AEIE descripto anteriormente. Así, se parte de soluciones diluidas de agente moldeante, precursor inorgánico parcialmente condensado y agua en un solvente volátil, denominadas *soles*.

La técnica *dip-coating* consiste en sumergir un sustrato en el sol y retirarlo verticalmente a velocidad controlada, como se esquematiza en la Figura 1.3. Mediante esta técnica, se deposita una película sobre cada superficie del sustrato.[32] La adherencia del sol al sustrato garantiza la formación de una película delgada sobre la cual intervienen fuerzas en direcciones opuestas: arrastre viscoso, gravedad, tensión superficial y gradientes de tensión superficial. La magnitud

de cada una de las fuerzas depende a su vez de la energía interfacial sustrato-sol, de la densidad y de la viscosidad del sol.[33]

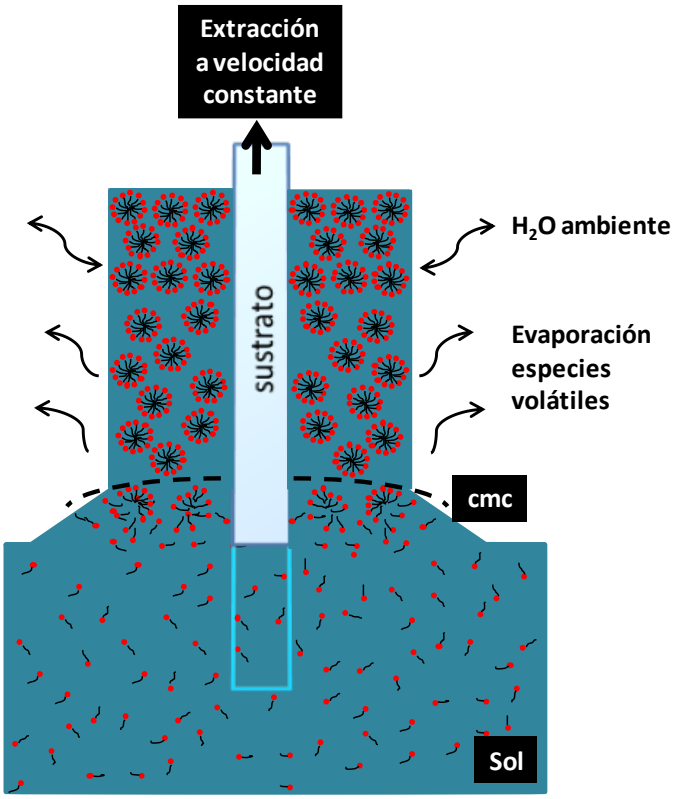


Figura 1.3. Esquema de la formación de una película delgada junto con los procesos de autoensamblado inducido por evaporación durante la técnica de *dip-coating*. La imagen no está a escala.

Como se muestra en la Figura 1.3, a medida que se retira el sustrato, se evapora el solvente y otras especies volátiles como por ejemplo HCl, y aumenta la concentración del surfactante. Es importante destacar que durante este proceso, el sistema interactúa con el agua propia del ambiente. Durante este proceso, también aumenta la viscosidad del sol mientras simultáneamente comienza la condensación del precursor inorgánico. Cada proceso ocurre a una velocidad propia característica. El control global del AEIE se logra mediante el ajuste de los valores de temperatura del sol y su viscosidad inicial, y del valor de la humedad relativa dentro de la cámara en la que se realiza el depósito. El espesor final de la película depositada cumple con la relación mostrada en la Ecuación 1.4.

$$e = c_1 \left(\frac{\eta v}{\rho g}\right)^{\alpha} \qquad \textbf{Ecuación 1.4}$$

Donde η es la viscosidad, ρ la densidad, g la aceleración de la gravedad y v la velocidad de extracción del sustrato; c_1 es una constante de proporcionalidad. El exponente α suele ser un

valor cercano a 0,5.[34] En ciertas condiciones en que la velocidad de extracción es muy baja pueden derivarse relaciones similares a la Ecuación 1.4 en las que interviene además la tensión superficial líquido-vapor.[32] A bajas velocidades de extracción se ha reportado la existencia de un régimen capilar en el que el espesor de una película resulta mayor cuanto menor es la velocidad.[35]

Por otro lado, la técnica *spin-coating* involucra la inmovilización del sustrato en un cabezal rotante cuya velocidad y aceleración es programable. Antes de comenzar el movimiento de rotación, un volumen determinado del sol (típicamente alrededor de 80-100 µl) se vuelca sobre una de las caras del sustrato y el cabezal comienza su aceleración hasta la velocidad final programada (ω entre 2000 y 8000 rpm). La fuerza centrífuga desarrollada durante el movimiento esparce el sol sobre el sustrato y remueve el líquido excedente. En la Figura 1.4 se muestra un esquema de la formación de una película mediante esta técnica.

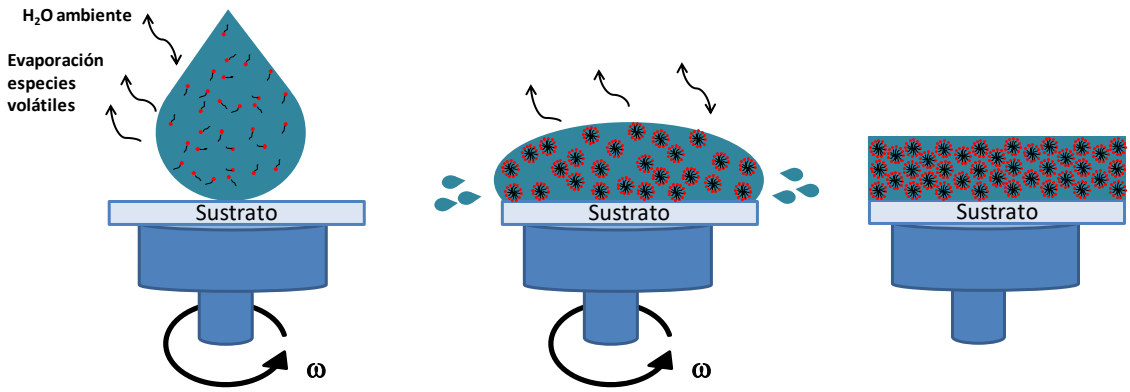


Figura 1.4. Esquema de la formación de una película delgada junto con los procesos de autoensamblado inducido por evaporación durante la técnica de *spin-coating*. La imagen no está a escala.

El tratamiento teórico propuesto para el proceso *spin-coating*[36] revela una dependencia del espesor con la velocidad de rotación del cabezal (Ecuación 1.5), debida a la evaporación del solvente.[37-38]

$$e \propto \omega^{-1/2} \qquad \textbf{Ecuación 1.5}$$

Como se observa en el esquema de la Figura 1.4, al igual que en el caso de *dip-coating* (Figura 1.3), la evaporación del solvente conduce a la condensación del precursor inorgánico y a la formación de la estructura micelar organizada. El proceso es más rápido que el de *dip-coating* ya que la velocidad de evaporación es más rápida.

1.4 Consolidación del óxido y eliminación del surfactante

La consolidación de la matriz inorgánica consiste la extensión del proceso de condensación, lo cual da lugar a la formación de una red polimérica de enlaces M-O-M alrededor de las micelas, copiando su distribución espacial. El método más comúnmente utilizado para promover este proceso consiste en la aplicación de un tratamiento térmico por etapas que favorece la consolidación controlada garantizando la estabilidad de la película y de la mesoestructura.[27-28] Dependiendo de la temperatura máxima del tratamiento, el surfactante es parcialmente degradado o completamente eliminado. En el primer caso es necesario un paso adicional de extracción del surfactante de los poros, utilizando un solvente apropiado capaz de disolver el molde orgánico sin afectar el óxido. En cambio, una temperatura suficientemente alta en presencia de oxígeno da lugar a la eliminación total del molde por combustión, dando lugar a la formación de poros.[34; 39-40]

El tratamiento térmico es importante no sólo para consolidar el óxido y eliminar el surfactante, sino también para favorecer la interconexión entre poros consecutivos gracias a la contracción uniaxial de la película y a la densificación de las paredes. Estos procesos, que provocan la distorsión la mesoestructura,[27; 40] se describirán en detalle en el Capítulo 2.

1.5 El caso de las películas delgadas mesoporosas de TiO_2

El TiO_2 es un compuesto atractivo debido a sus propiedades químicas, mecánicas, fotocatalíticas y a su biocompatibilidad. Entre las aplicaciones del TiO_2 nanoestructurado se encuentran pinturas, cosméticos, aditivos alimentarios, sensores, celdas fotovoltaicas y catalizadores, entre otros. En particular, su estado cristalino es aprovechado para el desarrollo de celdas solares y de materiales fotocatalíticos.[41-43] Estas aplicaciones requieren materiales estables con estructuras cristalinas bien definidas como así también estructuras porosas altamente accesibles que garantice el contacto entre analitos y la superficie de TiO_2. Además, las películas delgadas de TiO_2 se destacan por ser transparentes en la región visible, no tóxicas y pueden obtenerse por métodos relativamente baratos.[44]

1.5.1 Obtención

Muchas de las rutas sintéticas para la obtención de películas delgadas mesoporosas de TiO_2 (PDMT) consisten en la deposición y sinterizado de nanopartículas de TiO_2, caracterizados por ser agregados de partículas y no una fase inorgánica continua, con porosidad irregular a lo largo del material.[45] Sin embargo, para algunas aplicaciones es indispensable una alta homogeneidad del óxido y de sus poros que garanticen buena calidad óptica y accesibilidad a gases o líquidos. En estos casos, la síntesis preferida se basa en los métodos sol-gel y el AEIE.

El primer ejemplo de este tipo de síntesis lo introdujo en el año 1998 el grupo de Stucky. Se trataba de un proceso que utilizaba $TiCl_4$ como precursor inorgánico, que al reaccionar con el agua genera un medio altamente ácido capaz de inhibir la condensación del Ti (IV).[46-47] Además, el HCl producido *in situ* es volátil y puede ser eliminado durante el proceso de evaporación, permitiendo la condensación extendida de los centros de Ti.[27] Esto permitió la obtención de xerogeles de TiO_2 mesoestructurados con orden a largo alcance a partir del método AEIE.[17] Esta ruta fue luego extendida a la obtención de diversos materiales y, en particular, de películas delgadas mesoporosas, siempre utilizando el vapor de agua presente en el ambiente como reactivo.[48] A diferencia de dichos reportes, el trabajo del grupo de Sanchez[27] fue el primero en controlar las cantidades de agua presente en solución y estudiar su efecto. Efectivamente, el agua actúa como reactivo hidrolizando el reactivo de Ti (IV); esto da lugar a especies hidrofílicas capaces de interactuar con la fracción polar del surfactante, rodeando a las micelas.[26; 39; 49] El grupo de Sanchez también demostró que la presencia de agua del ambiente también juega un rol fundamental en la organización de las micelas por lo que su concentración debe ser controlada durante el depósito de las películas y en etapas posteriores.[27]

Estos trabajos pioneros utilizaron como molde copolímeros de bloques. Se conocen distintos tipos de estos compuestos que tienen en común su(s) bloque(s) hidrofílico: poli óxido de etileno; y distinto su(s) bloque(s) hidrofóbico: grupos polialquilo (Brij 56 y Brij 58), poli óxido de propileno (Pluronic F127 y Pluronic P123),[50] poliestireno (KLE),[51-52] entre otros.[53] En general, la estructura de poros obtenida a partir de estos moldes es la cúbica centrada en el cuerpo $Im\bar{3}m$. Sin embargo, también se realizaron avances en la obtención de nuevas mesoestructuras porosas para las PDMTs más allá de la cúbica $Im\bar{3}m$. Entre estos estudios se destacan los de Choi *et al*.,[54-55] que reportan la obtención de fases hexagonal 2D y cúbica centrada en las caras y su evolución térmica durante la transformación de TiO_2 amorfo a anatasa; los del grupo de Rankin que reportaron que la modificación previa de la superficie de un sustrato de vidrio permite obtener una estructura porosa hexagonal 2D con los canales de poros orientados perpendiculares al sustrato;[56-57] y el trabajo de González Solveyra *et al*. en el que se investigó exhaustivamente las condiciones óptimas para la obtención de una estructura porosa hexagonal 2D con los canales cilíndricos orientados paralelos al sustrato.[58] A partir de estas mesoestructuras porosas es posible realizar estudios de transporte y diseñar dispositivos en entornos confinados con diversas simetrías.

Sin embargo, es interesante notar que en las últimas décadas, el esfuerzo en torno a las PDMTs se centró en la obtención de dispositivos funcionales,[59] por lo que los estudios sobre los procesos básicos involucrados en la obtención de las mismas no avanzaron con el mismo ímpetu. En particular, cobró protagonismo la obtención de PDMTs con nanocristalinidad y accesibilidad controladas. Es por este motivo que se han realizado trabajos como el de Sakatani *et al.*[60] que reportaron la síntesis de PDMTs depositadas sobre un sustrato de Si, y los trabajos de Štangar *et al.*[61] y Violi *et al*.,[62] quienes sintetizaron PDMTs sobre vidrio y sobre un sustrato transparente

(ITO), respectivamente, modificados con una capa "buffer" de óxido denso, a fin de optimizar la cristalización del TiO_2 mesoporoso sin afectar la integridad de la mesoestructura. A su vez, el grupo de Sanchez[63] demostró que esto es posible incluso hasta los 700 °C, cuando la calcinación se realiza en dos etapas: una más prolongada a T < 400 °C y más acotado a la temperatura máxima. De esta manera, se promueve la formación homogénea de cristales pequeños a lo largo de la matriz inorgánica. El material cristalino obtenido resulta de interés en aplicaciones ambientales[64] para descontaminación de aguas naturales y generación de energía,[65] principalmente en celdas solares sensibilizadas con colorantes (conocidas como *celdas de Grätzel*)[66] y en disociación de agua para generación de H_2.[67]

1.5.2 Caracterización y propiedades

Las PDMTs se caracterizan por distintos parámetros químicos y estructurales, tales como: su espesor, el tamaño, el ordenamiento espacial y la conectividad de sus poros, su volumen poroso, las características fisicoquímicas de sus paredes (cristalinidad, presencia de grupos funcionales), su índice de refracción y sus propiedades mecánicas. Durante las etapas de obtención de estos materiales, se controlan las diferentes variables involucradas con el objetivo de obtener un material con las características deseadas. Por lo tanto, es fundamental conocer el resultado que trae aparejado la modificación de una u otra variable en cada una de las etapas. El estudio de la influencia de las distintas variables involucradas en la obtención de PDMTs y las propiedades de éstas en las distintas etapas de síntesis involucra la utilización de diversas técnicas.[44] En la Figura 1.5 se resumen las técnicas más utilizadas y la información que puede obtenerse con cada una de ellas.

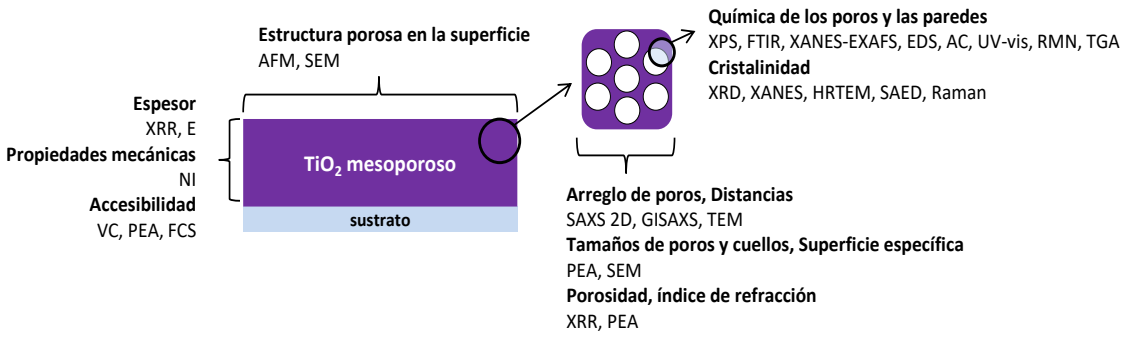


Figura 1.5. Técnicas de caracterización comúnmente utilizadas en bibliografía y la información que proveen. Adaptado de la referencia [44].

Las técnicas mostradas en la Figura 1.5 son utilizadas comúnmente en el grupo donde se desarrolló la presente tesis. Gran parte de ellas serán descriptas en los Capítulos 2 a 5.

1.6 Transporte y reactividad en materiales mesoporosos

1.6.1 Condiciones de confinamiento en mesoporos

Cuando una solución se encuentra confinada dentro de un espacio tan pequeño como los mesoporos, su comportamiento físicoquímico difiere respecto al de la solución *bulk* (espacio de mayor tamaño, mucho más grande que las especies que contiene y donde predomina el volumen frente a la superficie que lo delimita). Al disminuir el tamaño de los poros, la relación superficie/volumen de la cavidades mayor. Por esta característica, es válido plantear que pasan a ser más relevantes las interacciones de las moléculas con la superficie de los poros respecto a las interacciones propias de una solución *bulk*.[11] De acuerdo a lo presentado por Polarz,[11] nanocavidades cuyo diámetro se encuentra en el rango 2 – 5 nm presentan un fuerte efecto debido al confinamiento; entre 4 – 7 nm el efecto se vuelve más débil; mientras que pasa a ser despreciable para dimensiones aún mayores.

Los efectos del confinamiento fueron reportados en varias oportunidades por distintos autores; a continuación se destacan algunos ejemplos. Uno de los casos más conocidos es la dependencia de la presión de vapor de saturación de un gas con el tamaño de poro como muestra la ecuación de Kelvin.[68] Goetmann y Sanchez destacaron que propiedades fisicoquímicas como el punto de licuefacción y el de congelamiento de distintas sustancias se ven afectados en espacios confinados.[69] Polarz reportó que la actividad catalítica también se ve afectada y que el efecto es enfatizado cuando las reacciones catalizadas ocurren en la cercanía de las superficies dentro de los mesoporos en matrices de silica.[11] Un ejemplo particular de este fenómeno fue reportado por J. M. Thomas *et al*., quienes estudiaron la mejora de la enantioselectividad de un catalizador organometálico asimétrico inducida por la reducción del tamaño de poro en matrices de SiO_2.[70] Por otra parte, Petra *et al*. demostraron que la reducción de cationes de Ag (I) por citrato se ve facilitada en espacios nanoconfinados, usando membranas de intercambio aniónico (Selemion-AMV) y catiónico (Nafion 117) y partículas nanoporosas neutras (Amberlite XAD-4) como huéspedes modelo. Esta misma reacción no ocurre en solución *bulk*.[71] Por el contrario, A. Thomas estudió la formación de un excímero de pireno bajo distintas condiciones en materiales de sílica mesoporosa ordenada y observó que la velocidad de la reacción se encuentra limitada por la baja probabilidad de que haya dos moléculas de reactivo en una misma cavidad.[72] Martínez *et al.* han encontrado que el confinamiento en mesoporos induce cambios morfológicos y afecta la cinética de crecimiento de nanopartículas metálicas embebidas en PDMT sometidas a calentamiento. Esto se debe a un cambio local de condiciones, provocadas por la arquitectura porosa, que modifican la migración y coalescencia de las partículas inicialmente formadas.[73]

La forma en que distintas moléculas se ubican en estos espacios nanoconfinados también modifica su desplazamiento químico en espectros de RMN, como consecuencia de la estructuración de las mismas. De hecho, hay evidencia de estructuración de agua dentro de

nanoporos de aerosoles de TiO_2, pudiéndose distinguir tres capas según su grado de estructuración como lo demostraron Velasco y colaboradores.[74]

En este contexto, los comportamientos reportados se explican teniendo en cuenta los efectos impuestos por las reducidas dimensiones de las cavidades. Las principales consideraciones que explican los fenómenos observados son las siguientes:

(i) El grado de ordenamiento de las moléculas de solvente que se encuentran cerca de las paredes es distinto (generalmente, mayor) que el de las moléculas en el centro de los poros.
(ii) En el caso de analitos disueltos en un solvente, podría ocurrir que la probabilidad de encuentro entre dos moléculas en un poro sea muy baja debido a, por ejemplo, la movilidad restringida de los reactivos que se desplazan desde un poro a otro. Por el contrario, podría haber efectos de acumulación que aumenten dicha probabilidad catalizando así una dada reacción.
(iii) En un caso extremo, un bajo intercambio de materia entre poros vecinos (es decir poros unidos por cuellos muy pequeños) resulta en un conjunto de nanoreactores individuales.
(iv) El grado de interacción electrostática entre una molécula y los grupos cargados de la superficie de los poros afecta la movilidad de las moléculas de solvente y analitos a través del material poroso.

1.6.2 Transporte a través de materiales mesoporosos

Como se mencionó en la Sección 1.1, uno de los atractivos de los materiales mesoporosos proviene de su alta área superficial. Su porosidad accesible y su gran área se aprovechan, por ejemplo, para cargar el material con moléculas de interés que luego se liberan de manera controlada, o para introducir modificaciones superficiales que, sin afectar la accesibilidad de los poros, le otorguen selectividad en aplicaciones como sensores. En cualquiera de estos casos, es necesario estudiar cómo son los fenómenos de difusión a través de estos materiales y cómo afecta el tamaño de poros en los mismos. Además, teniendo en cuenta lo expuesto en la Sección 1.6.1, es interesante la utilización de este tipo de materiales y el conocimiento sobre la difusión dentro de los mismos para el estudio de diferentes reacciones bajo condiciones de confinamiento.

Los estudios de transporte a través de óxidos mesoporosos comenzaron sobre matrices de SiO_2 por ser las más utilizadas hasta el momento, sobre todo en aplicaciones biológicas.[75] En este sentido, y mediante espectroscopía de correlación de fluorescencia, Higgins y colaboradores observaron que al incorporar colorantes fluorescentes dentro de la fase formada por el surfactante en películas mesoporosas de SiO_2, la movilidad de dicha sonda era diferente a la obtenida en sistemas calcinados, es decir, sin surfactante. Concluyeron que la movilidad era mayor en las películas que todavía contenían el molde de los poros. No obstante, luego de

rehidratar la muestra calcinada en condiciones de alta humedad relativa, las moléculas de colorante pasaban a ser nuevamente móviles dentro de la película.[76-79] En contraste con estos estudios, Bräuchle y colaboradores investigaron los procesos de difusión de sondas fluorescentes a través de materiales porosos mediante el método de seguimiento de molécula única.[10; 80] Este método les permitió observar de manera más directa la movilidad de las moléculas sonda, en comparación con lo reportado por el grupo de Higgins. En conjunto, sus resultados mostraron que existe una clara dependencia del transporte de masa con el tamaño molecular, atribuido a la restricción de los movimientos moleculares dentro de las pequeñas cavidades.

Por otro lado, el grupo de Hillhouse estudió la difusión de moléculas a través de PDMs de SiO_2 moldeadas con diferentes surfactantes (CTAB, Pluronic P123, Pluronic F127 y Brij 58). Para ello utilizaron la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. A partir de sus resultados, encontraron que tanto el grado de orden como la orientación de los planos de poros en la película es determinante en la accesibilidad del sistema.[81] Así, por ejemplo, una estructura hexagonal 2D de poros cilíndricos orientados paralelos al sustrato resulta menos accesible que una estructura cúbica de poros esféricos interconectados entre sí cuyo acceso puede ocurrir desde la superficie de la película. El grado de conectividad y el tamaño de los canales que unen los poros entre sí también juegan un rol primordial ya que los analitos deben atravesarlos para avanzar de un poro a otro.

Por otro lado, Etienne y colaboradores estudiaron sistemas similares a los caracterizados por el grupo de Hillhouse, pero utilizando la técnica de voltametría cíclica. Esta técnica electroquímica es aplicada para caracterizar la permeabilidad de películas de óxidos mesoporosos. Para ello se utiliza una solución conteniendo una sonda electroquímicamente activa que se espera atraviese el espesor de la película a través de los poros para ser detectada en la superficie del sustrato conductor. A partir de esta técnica, demostraron cómo afecta la estructura porosa de películas delgadas de SiO_2 encontrando que un ordenamiento cúbico es más accesible que uno hexagonal tridimensional, que a su vez permite un transporte más eficiente que uno hexagonal bidimensional con los canales de poros paralelos al sustrato. Otra de las conclusiones alcanzadas a partir de estos estudios indicó que el tamaño de poro no es el único factor relevante en el transporte de materia a través de la película, sino que las dimensiones de las conexiones entre poros también pueden afectar significativamente este proceso.[3] Adicionalmente a las propiedades estructurales de los materiales mesoporosos, se demostró que las interacciones de analitos con el material mesoporoso tienen un efecto significativo en la cinética de carga y liberación de los poros.[82] Cuando el diámetro de las cavidades es de unos pocos nanómetros, hay un efecto de barrera de energía tanto adentro del poro como en la entrada del mismo que influye en el ingreso y en la movilidad de moléculas.[83] En poros más grandes, la barrera de potencial generada por la carga de las paredes se apantalla por la presencia de contraiones del medio. Esto no ocurre en poros más pequeños y, por lo tanto, la barrera de potencial tiene un

efecto neto sobre el transporte del ion.[12] Así, en estudios realizados en este grupo, Calvo, Giménez, y otros autores demostraron que sondas cargadas positivamente se preconcentran dentro de matrices de SiO_2 mesoporoso, mientras que sondas cargadas negativamente son repelidas por lasmismas.[3; 21; 84-85] A su vez, agregaron moléculas o polímeros dentro de los poros a fin de seleccionar la carga eléctrica de las paredes y, por lo tanto, controlar el ingreso y transporte de iones a través del material. Procedimiento que también fue estudiado por otros autores, con resultados equivalentes.[3; 21; 86-88]

Las primeras evidencias del efecto estructural de películas mesoporosas de TiO_2 sobre el transporte de sondas electroquímicamente activas fueron reportadas por Etienne y colaboradores, quienes registraron que la respuesta electroquímica de una PDMT depositada sobre un sustrato conductor varía al cristalizar la matriz inorgánica debido a los cambios estructurales generados.[89] La accesibilidad de la estructura porosa trae consecuencias directas sobre las aplicaciones de estos materiales. Por ejemplo, Carreon y colaboradores reportaron que tanto la afinidad por azul de metileno (AM), evaluada como molécula huésped, como la actividad fotocatalítica de estas películas se ve afectada por las propiedades estructurales de las mismas.[90] En su trabajo encontraron que una PDMT nanocristalina con estructura porosa cúbica muestra mayor actividad fotocatalítica y mayor superficie para la adsorción del AM que una con estructura hexagonal bidimensional. Por otra parte, durante su tesis doctoral realizada en el mismo grupo de trabajo en el que se realizó el presente trabajo, Calvo estudió matrices de TiO_2 moldeadas con F127 y con Brij 58.[85] Su trabajo demostró que la carga superficial de los poros, definida por el punto isoeléctrico del óxido, afecta el transporte de distintas sondas de acuerdo a la carga que éstas presentan, de manera análoga a lo que ocurre en SiO_2.

Por su parte, Taffa y colaboradores estudiaron membranas de TiO_2 cuya superficie fue previamente modificada con distintos grupos funcionales. Con estas modificaciones buscaron controlar las propiedades químicas de los poros. Sus resultados mostraron que las membranas híbridas permiten la incorporación y acumulación de moléculas huéspedes con cargas eléctricas variables y distintas propiedades hidrofóbicas.[91-92] Por lo tanto, mediante voltametría cíclica se pueden detectar cambios en el transporte de sondas electroquímicamente activas a través de las PDMTs modificadas, evidenciando la obtención de membranas permeoselectivas. Resultados similares fueron reportados previamente para TiO_2 mesoporoso modificado mediante complejación superficial en un trabajo del grupo donde se desarrolló la presente tesis.[93] En este sentido, es interesante destacar que en ocasiones, las funciones químicas incorporadas actúan como mediadores electroquímicos entre las especies en solución, que no ingresan a la película, y el sustrato conductor.[92]

Sin embargo, aún no se conocen en profundidad y con exactitud los mecanismos de transporte de materia y de reactividad bajo condiciones de confinamiento en películas de TiO_2 mesoporosas sin modificar. Resulta atractivo, por lo tanto, ampliar el estudio de estos sistemas para conocer

la influencia de la química del óxido, del tamaño de los poros y la organización espacial de los mismos en sus propiedades finales, lo que motivó en parte el presente trabajo de Tesis.

1.7 Objetivos del trabajo de tesis

El objetivo general de la tesis es estudiar el efecto del confinamiento en el transporte de compuestos químicos y en reacciones químicas, usando películas delgadas mesoporosas de TiO_2 como plataforma de estudio.

Los objetivos específicos de la misma son los siguientes:

- Sintetizar de manera reproducible películas delgadas mesoporosas de TiO_2 con distinto tamaño de poro y distinta distribución espacial de poros, sobre diferentes sustratos, en particular, electroactivos como el ITO.

- Estudiar la influencia de la temperatura en cada etapa de obtención de las PDMTs y ampliando el conocimiento limitado disponible en bibliografía para algunas de las etapas. En particular, centrar el estudio en el sistema TiO_2-Brij58, el cual resulta de mayor interés por presentar un tamaño de poro ideal para estudios de confinamiento.

- Caracterizar cuidadosamente las características de espesor, porosidad, tamaño de poros, e hidrofilicidad mediante diversas técnicas en los sistemas obtenidos, a fin de realizar una correcta interpretación de los estudios de confinamiento.

- Estudiar la aplicación de litografía de rayos X de alta energía como técnica alternativa para la obtención de PDMTs a baja temperatura, con posibilidad de generar patrones tridimensionales, como primer paso para la obtención de dispositivos electrónicos u optoelectrónicos basados en estas películas.

- Estudiar la accesibilidad, selectividad y el transporte a través de la red porosa, mediante voltametría cíclica (VC) y espectroscopía de correlación de de fluorescencia (FCS) utilizando sondas modelo con distinta carga neta: $Fe(CN)_6^{3-}$, Ferrocenometanol, $Ru(NH_3)_6^{3+}$ y Rodamina B. Evaluar la validez e idoneidad de los modelos teóricos encontrados en bibliografía para estos sistemas. Relacionar los resultados obtenidos con las condiciones de síntesis de los materiales y sus características químicas y estructurales.

- Determinar la reactividad de precursores de Au dentro de los poros de las diferentes matrices porosas. En particular, estudiar tanto el crecimiento a través de los poros de NPs de Au preformadas, como la formación de partículas *in situ* dentro de los poros. Vincular estos resultados sobre el transporte en PDMTs obtenidos por VC y FCS.

- ♣ Evaluar las aplicaciones de las PDMTs obtenidas como fotocatalizadores y de los materiales compuestos Au@PDMT como sustratos SERS.

El atractivo particular para la elección los materiales utilizados en esta tesis consistió en la posibilidad de diseñarlos a medida en cuanto al tamaño y distribución espacial de sus poros, y en la posibilidad del control de la estructura nanocristalina de sus paredes. A partir de los resultados obtenidos, se espera marcar el camino para el diseño de materiales avanzados que puedan ser utilizados como sensores químicos, membranas selectivas y catalizadores eficientes y reproducibles.

1.8 Bibliografía

1. IUPAC, Manual of Symbols and Terminology. *Pure Appl. Chem.* **1972,** *31*, 578.

2. Moller, K.; Bein, T., Mesoporosity - a new dimension for zeolites. *Chem. Soc. Rev.* **2013,** *42* (9), 3689-3707.

3. Etienne, M.; Guillemin, Y.; Grosso, D.; Walcarius, A., Electrochemical approaches for the fabrication and/or characterization of pure and hybrid templated mesoporous oxide thin films: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* **2013,** *405* (5), 1497-512.

4. Angelomé, P. C.; Liz-Marzán, L. M., Synthesis and applications of mesoporous nanocomposites containing metal nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2014,** *70* (2), 180-190.

5. Soler-Illia, G. J. A. A.; Azzaroni, O., Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks. *Chem. Soc. Rev.* **2011,** *40* (2), 1107-1150.

6. White, R. J.; Luque, R.; Budarin, V. L.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J., Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2009,** *38*, 481-494.

7. Alberti, S.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Azzaroni, O., Gated supramolecular chemistry in hybrid mesoporous silica nanoarchitectures: controlled delivery and molecular transport in response to chemical, physical and biological stimuli. *Chem. Commun.* **2015,** *51* (28), 6050-6075.

8. Perego, C.; Millini, R., Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials. *Chem. Soc. Rev.* **2013,** *42* (9), 3956-3976.

9. Kärger, J., Transport Phenomena in Nanoporous Materials. *ChemPhysChem* **2015,** *16* (1), 24-51.

10. Michaelis, J.; Bräuchle, C., Reporters in the nanoworld: diffusion of single molecules in mesoporous materials. *Chemical Society reviews* **2010,** *39* (12), 4731-40.

11. Polarz, S.; Kuschel, A., Chemistry in confining reaction fields with special emphasis on nanoporous materials. *Chemistry* **2008,** *14* (32), 9816-29.

12. Schoch, R. B.; Han, J.; Renaud, P., Transport phenomena in nanofluidics. *Rev. Mod. Phys.* **2008,** *80* (3), 839-883.

13. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **1992,** *359*, 710-712.

14. Innocenzi, P.; Malfatti, L., Mesoporous thin films: properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2013,** *42* (9), 4198-4216.

15. Sanchez, C.; Soler-Illia, G. J. D. A. A.; Ribot, F.; Grosso, D., Design of functional nano-structured materials through the use of controlled hybrid organic–inorganic interfaces. *C. R. Chim.* **2003,** *6* (8), 1131-1151.

16. Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Crepaldi, E. L.; Grosso, D.; Sanchez, C., Block copolymer-templated mesoporous oxides. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003,** *8* (1), 109-126.

17. Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H., Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Advanced Materials* **1999,** *11* (7), 579-585.

18. Brinker, C. J.; Scherer, G. W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Elsevier: 1990.

19. Tang, Q.; Angelomé, P. C.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Muller, M., Formation of ordered mesostructured TiO_2 thin films: a soft coarse-grained simulation study. *PCCP* **2017,** *19* (41), 28249-28262.

20. Innocenzi, P.; Malfatti, L.; Marmiroli, B.; Falcaro, P., Hard X-rays and soft-matter: processing of sol–gel films from a top down route. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2013,** *70* (2), 236-244.

21. Giménez, G., Fabricación y caracterización de arreglos de electrodosrecubiertos con películas delgadas mesoporosas de óxidode silicio y óxidos mixtos de silicio y circonio. *Tesis Doctoral, UBA* **2018**.

22. Pierre, A. C., *Introduction to Sol-Gel Processing*. 2 ed.; Kluwer Academic Publishers: 2002.

23. Myers, D., *Surfaces, Interfaces and Colloids. Principle and Aplications*. 2 ed.; John Wiley & Sons: 1999.

24. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and surface forces*. Academic Press: London, 1992.

25. Soler-Illia, G. J. A. A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J., Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chem. Rev.* **2002,** *102* (11), 4093-4138.

26. Soler-Illia, G. J. A. A.; Sanchez, C., Interactions between poly (ethylene oxide)-based surfactants and transition metal alkoxides: their role in the templated construction of mesostructured hybrid organic–inorganic composites. *New Journal of Chemistry* **2000,** *24*, 493-499.

27. Crepaldi, E. L.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Grosso, D.; Cagnol, F.; Ribot, F.; Sanchez, C., Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO2. *Journal of the American Chemical Society* **2003,** *125* (32), 9770-9786.

28. Soler-Illia, G. J. A. A.; Innocenzi, P., Mesoporous hybrid thin films: The physics and chemistry beneath. *Chemistry - A European Journal* **2006,** *12* (17), 4478-4494.

29. Svensson, B.; Alexandridis, P.; Olsson, U., Self-Assembly of a Poly(ethylene oxide)/Poly(propylene oxide) Block Copolymer (Pluronic P104, (EO)27(PO)61(EO)27) in the Presence of Water and Xylene. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998,** *102* (39), 7541-7548.

30. Ivanova, R.; Alexandridis, P.; Lindman, B., *Interaction of poloxamer block copolymers with cosolvents and surfactants*. 2001; Vol. 183, p 41-53.

31. Wanka, G.; Hoffmann, H.; Ulbricht, W., Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions. *Macromolecules* **1994,** *27* (15), 4145-4159.

32. Brinker, C. J.; Hurd, A. J.; Schunk, P. R.; Frye, G. C.; Ashley, C. S., Review of sol-gel thin film formation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992,** *148*, 424-436.

33. Grosso, D., How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation. *Journal of Materials Chemistry* **2011,** *21* (43), 17033.

34. Fuertes, M. C., Materiales funcionales multiescala basados en películas de óxidos mesoporosos. *Tesis Doctoral, UNSAM* **2009**.

35. Faustini, M.; Louis, B.; Albouy, P. A.; Kuemmel, M.; Grosso, D., Preparation of Sol−Gel Films by DipCoating in Extreme Conditions. *J. Phys. Chem. C* **2010,** *114* (17), 7637-7645.

36. Norrman, K.; Ghanbari, A.; Larsen, N. B., 6 Studies of spin-coated polymer films. *Annu. Rep. Prog. Chem. C* **2005,** *101*, 174-201.

37. Feng, X.; Sun, L., Mathematical model of spin-coated photoresist on a spherical substrate. *Opt. Express* **2005,** *13* (18), 7070-7075.

38. Meyerhofer, D., Characteristics of resist films produced by spinning. *J. Appl. Phys.* **1978,** *49* (7), 3993-3997.

39. Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Louis, A.; Sanchez, C., Synthesis and Characterization of Mesostructured Titania-Based Materials through Evaporation-Induced Self-Assembly. *Chemistry of Materials* **2002,** *14* (2), 750-759.

40. Angelomé, P. C., Films delgados de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales. . *Tesis Doctoral, UBA* **2008**.

41. Chen, X.; Mao, S. S., Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **2007,** *107*, 2891-2959.

42. Grätzel, M., Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2009,** *42* (11), 1788-1798.

43. McGehee, M. D., Nanostructured Organic–Inorganic Hybrid Solar Cells. *Materials Research Society Bulletin* **2009,** *34* 95-100.

44. Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C.; Fuertes, M. C.; Grosso, D.; Boissière, C., Critical aspects in the production of periodically ordered mesoporous titania thin films. *Nanoscale* **2012,** *4* (8), 2549-66.

45. Gerfin, T.; Grätzel, M.; Walder, L., Molecular and supramolecular surface modification of nanocrystalline TiO_2 films: charge-separating and charge-injecting devices. *Prog. Inorg. Chem.* **1997,** *44*, 345-393.

46. Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. *Nature* **1998,** *396*, 152-155.

47. Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework. *Chemistry of Materials* **1999,** *11* (10), 2813-2826.

48. Grosso, D.; Cagnol, F.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Crepaldi, E. L.; Amenitsch, H.; Brunet-Bruneau, A.; Bourgeois, A.; Sanchez, C., Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly. *Advanced Functional Materials* **2004,** *14*, 309.

49. Soler-Illia, G. J. A. A.; Scolan, E.; Louis, A.; Albouy, P. A.; Sanchez, C., Design of meso-structured titanium oxo based hybrid organic–inorganic networks. *New Journal of Chemistry* **2001,** *25* (null), 156.

50. Thomas, A.; Schlaad, H.; Smarsly, B.; Antonietti, M., Replication of Lyotropic Block Copolymer Mesophases into Porous Silica by Nanocasting: Learning about Finer Details of Polymer Self-Assembly. *Langmuir* **2003,** *19* (10), 4455-4459.

51. Brezesinski, T.; Wang, J.; Polleux, J.; Dunn, B.; Tolbert, S. H., Templated Nanocrystal-Based Porous TiO_2 Films for Next-Generation Electrochemical Capacitors. *Journal of the American Chemical Society* **2009,** *131* (5), 1802-1809.

52. Smarsly, B.; Grosso, D.; Brezesinski, T.; Pinna, N.; Boissière, C.; Antonietti, M.; Sanchez, C., Highly Crystalline Cubic Mesoporous TiO_2 with 10-nm Pore Diameter Made with a New Block Copolymer Template. *Chemistry of Materials* **2004,** *16* (15), 2948-2952.

53. Nedelcu, M.; Lee, J.; Crossland, E. J. W.; Warren, S. C.; Orilall, M. C.; Guldin, S.; Huttner, S.; Ducati, C.; Eder, D.; Wiesner, U.; Steiner, U.; Snaith, H. J., Block copolymer directed synthesis of mesoporous TiO_2 for dye-sensitized solar cells. *Soft Matter* **2009,** *5* (1), 134-139.

54. Choi, Y.; Lee, B.; Carew, D. B.; Mamak, M.; Peiris, F. C.; Speakman, S.; Chopra, N.; Ozin, G. A., 3D hexagonal (R-3m) mesostructured nanocrystalline titania thin films: Synthesis and characterization. *Advanced Functional Materials* **2006,** *16* (13), 1731-1738.

55. Choi, S. Y.; M., M.; N., C.; N., C.; A., O. G., Thermally Stable Two-Dimensional Hexagonal Mesoporous Nanocrystalline Anatase, Meso-nc-TiO_2: Bulk and Crack-Free Thin Film Morphologies. *Advanced Functional Materials* **2004,** *14* (4), 335-344.

56. Das, S.; Wu, Q.; Garlapalli, R. K.; Nagpure, S.; Strzalka, J.; Jiang, Z.; Rankin, S. E., In-Situ GISAXS Investigation of Pore Orientation Effects on the Thermal Transformation Mechanism in Mesoporous Titania Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014,** *118* (2), 968-976.

57. Koganti, V. R.; Dunphy, D.; Gowrishankar, V.; McGehee, M. D.; Li, X.; Wang, J.; Rankin, S. E., Generalized Coating Route to Silica and Titania Films with Orthogonally Tilted Cylindrical Nanopore Arrays. *Nano Lett.* **2006,** *6* (11), 2567-2570.

58. González Solveyra, E.; Fuertes, M. C.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C., 2D-SAXS In Situ Measurements as a Tool To Study Elusive Mesoporous Phases: The Case of p6mm TiO_2. *J. Phys. Chem. C* **2017,** *121* (6), 3623-3631.

59. Li, W.; Wu, Z.; Wang, J.; Elzatahry, A. A.; Zhao, D., A Perspective on Mesoporous TiO_2 Materials. *Chemistry of Materials* **2014,** *26* (1), 287-298.

60. Sakatani, Y.; Grosso, D.; Nicole, L.; Boissière, C.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Sanchez, C., Optimised photocatalytic activity of grid-like mesoporous TiO_2 films: effect of crystallinity, pore size distribution, and pore accessibility. *J. Mater. Chem.* **2006,** *16* (1), 77-82.

61. Štangar, U. L.; Černigoj, U.; Trebše, P.; Maver, K.; Gross, S., Photocatalytic TiO_2 Coatings: Effect of Substrate and Template. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2006,** *137* (5), 647-655.

62. Violi, I. L.; Perez, M. D.; Fuertes, M. C.; Soler-Illia, G. J. d. A. A., Highly ordered, accessible and nanocrystalline mesoporous TiO_2 thin films on transparent conductive substrates. *ACS applied materials & interfaces* **2012,** *4* (8), 4320-30.

63. Grosso, D.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Crepaldi, E. L.; Cagnol, F.; Sinturel, C.; Bourgeois, A.; Brunet-Bruneau, A.; Amenitsch, H.; Albouy, P. A.; Sanchez, C., Highly Porous TiO_2 Anatase Optical Thin Films with Cubic Mesostructure Stabilized at 700 °C. *Chemistry of Materials* **2003,** *15* (24), 4562-4570.

64. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995,** *95* (1), 69-96.

65. Kamat, P. V., Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007,** *111* (7), 2834-2860.

66. Grätzel, M., Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2003,** *4* (2), 145-153.

67. Hartmann, P.; Lee, D.-K.; Smarsly, B. M.; Janek, J., Mesoporous TiO_2: Comparison of Classical Sol−Gel and Nanoparticle Based Photoelectrodes for the Water Splitting Reaction. *ACS Nano* **2010,** *4*, 3147−3154.

68. Thommes, M., Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. *Chem. Ing. Tech.* **2010,** *82* (7), 1059-1073.

69. Goettmann, F.; Sanchez, C., How does confinement affect the catalytic activity of mesoporous materials? *Journal of Materials Chemistry* **2007,** *17* (1), 24-30.

70. Raja, R.; Thomas, J. M.; Jones, M. D.; Johnson, B. F. G.; Vaughan, D. E. W., Constraining Asymmetric Organometallic Catalysts within Mesoporous Supports Boosts Their Enantioselectivity. *Journal of the American Chemical Society* **2003,** *125* (49), 14982-14983.

71. Patra, S.; Pandey, A. K.; Sen, D.; Ramagiri, S. V.; Bellare, J. R.; Mazumder, S.; Goswami, A., Redox decomposition of silver citrate complex in nanoscale confinement: an unusual mechanism of formation and growth of silver nanoparticles. *Langmuir* **2014,** *30* (9), 2460-9.

72. Thomas, A.; Polarz, S.; Antonietti, M., Influence of Spatial Restrictions on Equilibrium Reactions: A Case Study about the Excimer Formation of Pyrene. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003,** *107* (21), 5081-5087.

73. Martínez, E. D.; Boissière, C.; Grosso, D.; Sanchez, C.; Troiani, H.; Soler-Illia, G. J. A. A., Confinement-Induced Growth of Au Nanoparticles Entrapped in Mesoporous TiO_2 Thin Films Evidenced by in Situ Thermo-Ellipsometry. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014,** *118* (24), 13137-13151.

74. Velasco, M. I.; Franzoni, M. B. n.; Franceschini, E. A.; González Solveyra, E.; Scherlis, D. n.; Acosta, R. H.; Soler-Illia, G. J. A. A., Water Confined in Mesoporous TiO_2 Aerosols: Insights from NMR Experiments and Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. C* **2017,** *121*, 7533−7541.

75. Walcarius, A.; Collinson, M. M., Analytical chemistry with silica sol-gels: traditional routes to new materials for chemical analysis. *Annual review of analytical chemistry (Palo Alto, Calif.)* **2009,** *2*, 121-43.

76. Fu, Y.; Ye, F.; Sanders, W. G.; Collinson, M. M.; Higgins, D. A., Single Molecule Spectroscopy Studies of Diffusion in Mesoporous Silica Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006,** *110* (18), 9164-9170.

77. Higgins, D. A.; Park, S. C.; Tran-Ba, K. H.; Ito, T., Single-Molecule Investigations of Morphology and Mass Transport Dynamics in Nanostructured Materials. *Annual review of analytical chemistry (Palo Alto, Calif.)* **2015,** *8*, 193-216.

78. Mei, E.; Bardo, A. M.; Collinson, M. M.; Higgins, D. A., Single-molecule studies of sol-gel-derived silicate films. Microenvironments and film-drying conditions. *J. Phys. Chem. B* **2000,** *104* (43), 9973-9980.

79. Ye, F.; Higgins, D. A.; Collinson, M. M., Probing Chemical Interactions at the Single-Molecule Level in Mesoporous Silica Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007,** *111* (18), 6772-6780.

80. Rühle, B.; Davies, M.; Bein, T.; Bräuchle, C., Review. Fluorescence Microscopy Studies of Porous Silica Materials. In *Zeitschrift für Naturforschung B*, 2013; Vol. 68, p 423.

81. Wei, T.-C.; Hillhouse, H. W., Mass Transport and Electrode Accessibility Through Periodic Self-Assembled Nanoporous Silica Thin Films. *Langmuir* **2007,** *23* (10), 5689-5699.

82. Lian, H.-Y.; Liang, Y.-H.; Yamauchi, Y.; Wu, K. C. W., A Hierarchical Study on Load/Release Kinetics of Guest Molecules into/from Mesoporous Silica Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011,** *115* (14), 6581-6590.

83. Tagliazucchi, M.; Szleifer, I., Transport mechanisms in nanopores and nanochannels: can we mimic nature? *Mater. Today* **2015,** *18* (3), 131-142.

84. Etienne, M.; Quach, A.; Grosso, D.; Nicole, L.; Sanchez, C.; Walcarius, A., Molecular Transport into Mesostructured Silica Thin Films: Electrochemical Monitoring and Comparison between p6m, P63/mmc, and Pm3n Structures. *Chemistry of Materials* **2007,** *19* (4), 844-856.

85. Calvo, A., Films delgados mesoporosos híbridos conteniendo el grupo amino: una plataforma para el diseño y producción de membranas permeoselectivas. *Tesis Doctoral, UBA* **2010**.

86. Brunsen, A.; Calvo, A.; Williams, F. J.; Soler-Illia, G. J.; Azzaroni, O., Manipulation of molecular transport into mesoporous silica thin films by the infiltration of polyelectrolytes. *Langmuir* **2011,** *27* (8), 4328-33.

87. Calvo, A.; Yameen, B.; Williams, F. J.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Azzaroni, O., Mesoporous Films and Polymer Brushes Helping Each Other To Modulate Ionic Transport in Nanoconfined Environments. An Interesting Example of Synergism in Functional Hybrid Assemblies. *Journal of the American Chemical Society* **2009,** *131* (31), 10866-10868.

88. Fattakhova-Rohlfing, D.; Wark, M.; Rathouský, J., Ion-Permselective pH-Switchable Mesoporous Silica Thin Layers. *Chemistry of Materials* **2007,** *19* (7), 1640-1647.

89. Etienne, M.; Grosso, D.; Boissière, C.; Sanchez, C.; Walcarius, A., Electrochemical evidences of morphological transformation in ordered mesoporous titanium oxide thin films. *Chem. Commun.* **2005,** (36), 4566-4568.

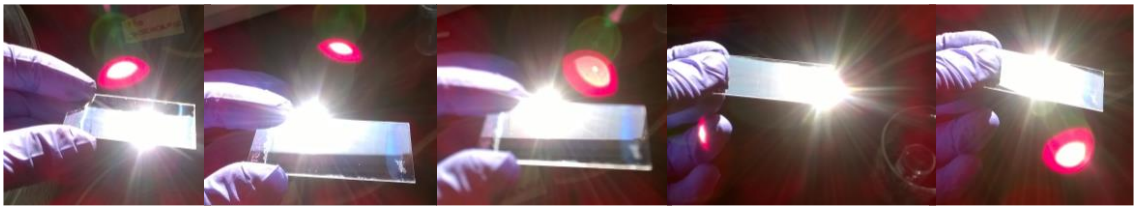
90. Carreon, M. A.; Choi, S. Y.; Mamak, M.; Chopra, N.; Ozin, G. A., Pore architecture affects photocatalytic activity of periodic mesoporous nanocrystalline anatase thin films. *J. Mater. Chem.* **2007,** *17* (1), 82-89.

91. Taffa, D.; Kathiresan, M.; Walder, L., Tuning the hydrophilic, hydrophobic, and ion exchange properties of mesoporous TiO2. *Langmuir* **2009,** *25* (9), 5371-9.

92. Taffa, D. H.; Kathiresan, M.; Walder, L.; Seelandt, B.; Wark, M., Pore size and surface charge control in mesoporous TiO_2 using post-grafted SAMs. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010,** *12* (7), 1473-82.

93. Otal, E. H.; Angelomé, P. C.; Bilmes, S. A.; Soler-Illia, G. J. A. A., Functionalised Mesoporous Hybrid Thin Films as Selective Membranes *Advanced Materials* **2006,** *18*, 934-938.

CAPÍTULO 2. Efectos del procesamiento: caracterización química y estructural



Para el desarrollo de esta tesis se eligieron tres sistemas representativos de películas delgadas mesoporosas de TiO_2 (PMDTs) para poder comparar los efectos de dos aspectos estructurales sobre sus propiedades: (i) similar tamaño de poro y distinta arquitectura porosa, y (ii) misma arquitectura pero distinto tamaño de poro. Además, se variaron las condiciones de procesamiento de cada sistema para controlar finamente las propiedades finales de los materiales obtenidos. En este capítulo se describen los métodos de síntesis y caracterización de las películas y el estudio detallado del efecto del procesamiento sobre sus propiedades.

2.1 Introducción

Tal como se comentó en el Capítulo 1, en la actualidad es posible diseñar y obtener de manera reproducible películas delgadas mesoporosas de TiO_2 con diversas estructuras y tamaños de poros.[1-2] La ruta sintética de interés para esta tesis consiste en la combinación de las técnicas sol-gel y autoensamblado inducido por evaporación. Durante la síntesis de estos materiales, es necesario conocer la función de cada uno de los reactivos (precursor del TiO_2, solvente, agentes complejantes, molde de poros, agua, ácido) y optimizar cada uno de los parámetros involucrados (por ejemplo, velocidad de *dip-coating*, temperatura y humedad ambiente).[3] En la Figura 2.1 se esquematiza el proceso de obtención de las películas desde la preparación de un sol precursor hasta la obtención de las PDMTs.

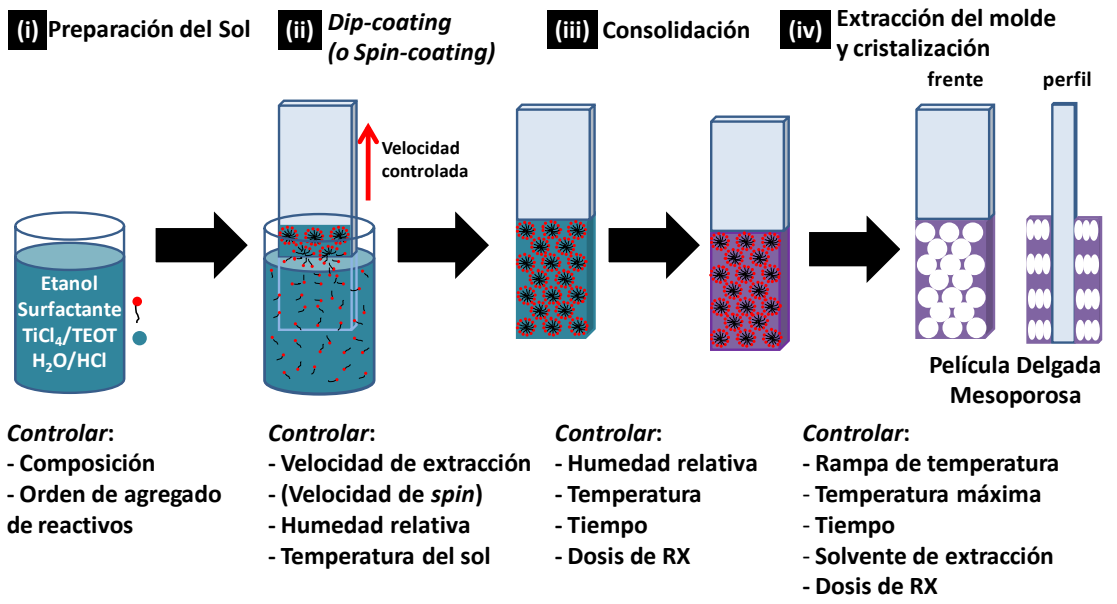


Figura 2.1. Esquema de las etapas y variables a controlar para la obtención de una película delgada mesoporosa sobre un sustrato: (i) preparación del sol precursor, (ii) depósito de la película, (iii) consolidación de la matriz inorgánica y (iv) extracción del molde y cristalización. Las imágenes no están a escala.

A continuación se detallan las diferentes etapas involucradas en la obtención de PDMTs y se describen las variables que pueden modificarse para controlar las propiedades del material final.

(i) Preparación del Sol

Los soles que permiten la obtención de PDMTs están compuestos por un precursor molecular de Ti (IV), un solvente volátil, un inhibidor de condensación y un molde para formar los poros. Para la mayoría de las películas sintetizadas en esta tesis, el precursor inorgánico elegido fue $TiCl_4$ porque su hidrólisis acidifica el medio inhibiendo el avance de las reacciones de condensación. Además, tanto el HCl producido *in situ* como el solvente elegido (etanol) son volátiles y son eliminados durante el proceso de evaporación permitiendo la polimerización inorgánica para formar TiO_2.[3] En algunos sistemas, en cambio, se eligió tetraetóxido de titanio como precursor y el medio ácido se generó agregando HCl al sol. Para la preparación de soles también requiere la optimización de las cantidades de cada uno de los componentes. El grado de hidrólisis y condensación de los centros de Ti(IV) en el sol dependen de las relaciones molares h = [H_2O] : [Ti] y p = [H^+] : [Ti], respectivamente. Por otro lado, el tipo de ordenamiento de las micelas está determinado por la identidad, que a su vez determina el tamaño de poro, y la cantidad de molde, definida como s = [molde] : [Ti]. La optimización de estas tres relaciones (*h, p, s*) permite que las micelas de surfactante se ensamblen presentando una determinada geometría y que el precursor inorgánico se acomode alrededor de las mismas para que, al condensar de manera

extendida, forme un óxido mesoestructurado.[3-6] La cantidad de solvente también juega un rol fundamental: de acuerdo a su diagrama de fases, puede dar lugar a distinto tipos de ordenamientos de micelas con más o menos orden, e incluso formar otras formas de autoensamblados como cilindros, láminas, etc. Hasta el momento, se han reportado en literatura diversas mesoestructuras porosas para películas de TiO_2. Las más comúnmente encontradas en literatura son la estructura cúbica centrada en las caras (simetría $Fm\bar{3}m$), la cúbica centrada en el cuerpo (simetría $Im\bar{3}m$) y, en menor medida, la hexagonal 2D (simetría $p6mm$).[1; 7] El grupo de trabajo en el cual se realizó esta tesis doctoral posee experiencia en la obtención de todos estos sistemas.[8-10]

(ii) Obtención de películas delgadas

Una vez preparado el sol, se lo deposita sobre un sustrato plano para formar una película delgada. Para el depósito, las dos de las técnicas más empleadas son *dip* y *spin-coating*. Durante este proceso, las variables en juego son las siguientes:

- Velocidad de extracción en *dip-coating* o de giro en *spin-coating*: determina el espesor de la película depositada. Por *dip-coating*, el espesor aumenta al incrementar la velocidad; mientras que lo opuesto ocurre en *spin-coating*, tal como se detalló en el Capítulo 1.[4]
- Temperatura del sol: mayor temperatura disminuye la viscosidad del sol y, por lo tanto, se obtienen películas de menor espesor. En algunos casos, esto da lugar a depósitos más parejos.[8]
- Humedad relativa ambiente: durante los primeros momentos luego del depósito, se evaporan los componentes volátiles y se intercambia agua con el ambiente. Un control adecuado de la humedad relativa permite que las micelas tengan movilidad suficiente para ordenarse. Esta variable también influye en el tipo de estructura obtenida y en el grado de orden de la misma.[11-12]

El grosor de la película depositada es crucial en su estabilidad mecánica. Películas muy gruesas (típicamente espesores > 500 nm) son más susceptibles a presentar grietas. Es por este motivo que su obtención se realiza, generalmente, por depósito de capas sucesivas hasta alcanzar el espesor deseado.[13]

(iii) Consolidación de la matriz inorgánica

La consolidación de la matriz inorgánica consiste la extensión del proceso de condensación, lo cual da lugar a la formación de una red de enlaces Ti-O-Ti alrededor de las micelas, copiando su distribución espacial. Tradicionalmente, la consolidación de la matriz se lleva a cabo mediante

una secuencia de pasos que comprenden temperaturas entre 25 y 130 °C y control de la humedad relativa.[3; 14-15] En esta etapa, las variables involucradas son las siguientes:

- Humedad relativa ambiente: se ha establecido claramente que es necesario que ocurra la separación de fases y la organización de las micelas antes de que el medio se vuelva demasiado rígido (debido a la condensación y el aumento de la viscosidad por evaporación), por lo tanto, el control de la humedad ambiente no sólo debe realizarse durante el depósito sino también en los primeros momentos luego del mismo.
- Temperatura y tiempo: la exposición de las películas frescas a un tratamiento de temperaturas crecientes permite eliminar gradualmente el etanol y el ácido que contienen las películas, aumentando el grado de polimerización de la red inorgánica, al mismo tiempo que se optimiza la separación de fases entre el agente moldeante y el óxido.

Desde hace algunos años, cobró interés la aplicación de rayos X (RX) de alta energía como método para transferir un patrón a través de una máscara absorbente, y se está estudiando su uso como reemplazo del tratamiento térmico tradicional para determinadas muestras sensibles a la temperatura. Los primeros estudios que utilizaron esta técnica en sistemas sol-gel demostraron que el tratamiento con RX de alta energía consolida la red inorgánica y descompone los moldes orgánicos, favoreciendo su remoción, a la vez que se transfiere un patrón.[16] No obstante, aún no hay estudios conclusivos que vinculen el grado de condensación de precursores de TiO_2 y la dosis aplicada.

(iv) Eliminación del molde y cristalización

La eliminación del molde implica la degradación parcial o total del surfactante y su remoción de la película. La cristalización es el proceso de transición de fase del TiO_2 de amorfo a cristalino, siendo anatasa la fase obtenida. Ambos procesos deben llevarse a cabo sin afectar la estructura mesoporosa de la red inorgánica. Para cumplir este requisito, este tipo de películas son sometidas a tratamientos térmicos suaves.[1]

- Rampa de temperatura: el control de la velocidad con la que se aumenta la temperatura hasta alcanzar un valor máximo suele fijarse en 1-2 °C/min. Este calentamiento suave permite que la condensación del la red inorgánica y la degradación del molde de los poros ocurra de manera gradual. De esta forma, los cambios experimentados por la película, no afectan la estructura mesoporosa del sistema. Por otro lado, se favorece una cristalización controlada delimitada por las dimensiones de las paredes inorgánicas.
- Temperatura máxima: este valor se relaciona con dos procesos: la eliminación del molde y la cristalización de la red inorgánica. Por un lado, temperaturas menores a los 250 °C degradan sólo parcialmente los surfactantes. En esos casos, es necesario un paso

adicional para extraer los remanentes orgánicos de los poros. Si la temperatura aplicada es mayor a 250 °C, es posible la degradación y eliminación total del surfactante. Por otro lado, el grado de cristalinidad y el tamaño de cristalitas formadas dependen de la temperatura máxima de tratamiento, como así también del sustrato utilizado. Este tema se discutirá en detalle en el Capítulo 3.

- Tiempo: esta variable determina la completa eliminación de los surfactantes y/o el grado de cristalización alcanzada.[1]
- Dosis de RX de alta energía: en este caso, si bien se degrada el surfactante, es necesaria una etapa posterior de remoción de los restos orgánicos mediante aplicación de una temperatura alta (300 °C o más) o su extracción con un solvente como etanol. Como se mencionó anteriormente, los RX promueven la condensación de los centros de Ti (IV). No obstante, hasta el momento no hay evidencia de formación de fases cristalinas por exposición de PDMTs a rayos X de alta energía; sino que las mismas se forman por un tratamiento térmico posterior a la irradiación.[17]
- Solvente de extracción: las condiciones de extracción deben garantizar la remoción de los restos orgánicos sin afectar la integridad química y mecánica de la matriz porosa. Generalmente se emplea etanol puro o acidificado, o agua.[8]

(v) Sistemas estudiados en esta tesis

Para cumplir los objetivos de esta tesis, se sintetizaron tres PDMTs diferentes: dos con mesoestructura cúbica $Im\bar{3}m$ y distinto tamaño de poro, y una tercera con el mayor tamaño de poro y mesoestructura cúbica $Fm\bar{3}m$. En base a resultados previos del grupo donde se desarrolló esta tesis,[8; 10; 18-19] se seleccionaron las condiciones óptimas para llevar a cabo la síntesis de dichos sistemas utilizando tratamientos térmicos, como se detalla en la Sección 2.2.1.1. En el caso de aplicación de Rayos X no se contaba con resultados previos sobre el efecto neto de la dosis aplicada por lo que éste es uno de los objetivos de los estudios presentados en este capítulo (Sección 2.5).

Las etapas presentadas en los puntos (i) a (iv) fueron estudiadas por distintos grupos centrándose principalmente en uno de los tres sistemas aquí utilizados (TiO_2 moldeado con F127). En estos trabajos, la caracterización de los materiales abarcó una o dos de dichas etapas. En esta tesis se realizó el estudio integral de la evolución de los tres sistemas elegidos desde el momento del depósito hasta el final del tratamiento térmico; registrando las características del material en función de la temperatura mediante espectroscopía infrarroja y dispersión de RX a bajo ángulo *in-situ*. De esta manera se consiguió no solo garantizar que las propiedades de las PDMTs obtenidas cumplen con las características deseadas, sino también se completó el conocimiento existente sobre la formación de cada una. Adicionalmente, se extendió el estudio a un sustrato conductor, ITO, menos utilizado en bibliografía. Este conocimiento integral fue

aplicado para interpretar luego los resultados de un método novedoso de síntesis basado en RX de alta energía.

2.2 Preparación de soles y películas

Las películas delgadas mesoporosas de TiO_2 fueron sintetizadas combinando los métodos sol-gel y autoensamblado inducido por evaporación (AEIE) descriptos en la introducción de esta tesis.[1] Para ello, fue necesario partir de soles y procesarlos de manera adecuada, mediante los procedimientos que se detallan a continuación.

2.2.1 Preparación de los soles

2.2.1.1 Composición

Se prepararon soles que contenían un precursor para formar TiO_2, ya sea $TiCl_4$ (Merck) o tetraetóxido de Ti (IV) (TEOT, Aldrich); etanol absoluto (EtOH, BIOPACK) como solvente, surfactante como molde de poros y agua E-pure (H_2O, R = 18MΩ.cm^{-1}). En el caso de usar TEOT se agregó ácido clorhídrico (HCl35-37%, Merck) como inhibidor de la hidrólisis del Ti (IV). Se utilizaron tres surfactantes (s) distintos. Dos copolímeros tribloque: PluronicF127 (Sigma, PM=13800 g mol^{-1}) y Pluronic P123 (Aldrich, PM = 8400 g mol^{-1}); y un copolímero dibloque: Brij 58 (Merck, PM = 1124 g mol^{-1}). En la Figura 2.2 se muestran las estructuras químicas de los moldes de poros utilizados. Además, se preparó un sol sin surfactante para luego obtener películas de TiO_2 no mesoporosas (TNM).

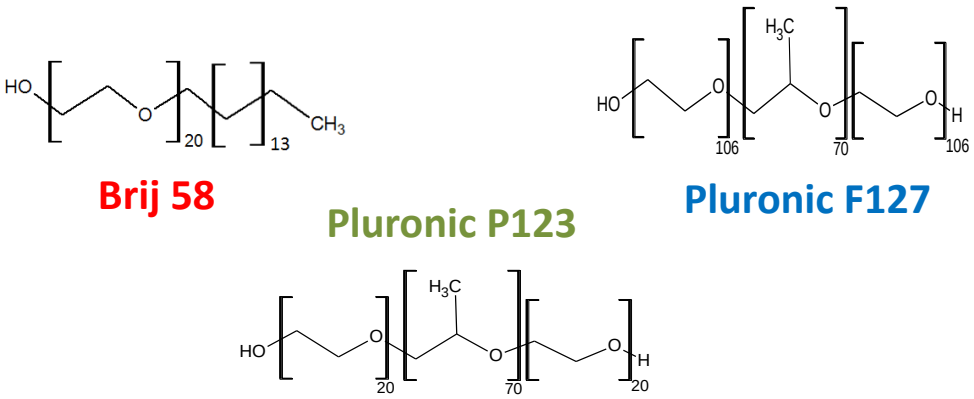


Figura 2.2. Estructuras químicas de los surfactantes utilizados como moldes de poros.

En la Tabla 2.1 se muestran las proporciones molares finales de los soles preparados en relación a los moles de Ti. El Ti (IV) provino de $TiCl_4$ o de TEOT según se indica en cada caso.

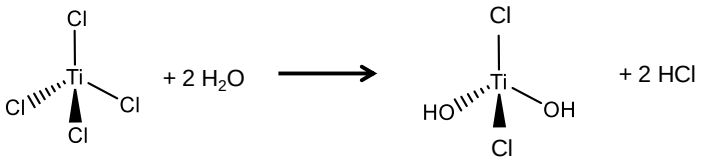
Tabla 2.1. Proporciones molares de los soles en relación al Ti.[8; 20]

Sistema	Molde	EtOH	HCl	H_2O
$TiCl_4$-Brij 58 (TB)	0,050	40	--	10
$TiCl_4$-F127 (TF)	0,005	40	--	10
TEOT-P123 (TP)	0,014	45	2	7
TNM-$TiCl_4$	--	40	--	10
TNM-TEOT	--	45	2	7

2.2.1.2 Preparación

- Soles a base de $TiCl_4$

El $TiCl_4$ es un líquido volátil y altamente reactivo. Por este motivo, la elaboración de los soles que contenían $TiCl_4$ requirió la preparación previa de una solución de $TiCl_4$ en EtOH en relación molar 1:40; esta solución presentó coloración amarillenta. La solución resultante puede almacenarse a temperatura ambiente en un recipiente hermético y es de fácil manipulación.[8] Los soles se obtuvieron pesando los reactivos en un recipiente agregándolos en el siguiente orden: surfactante, $TiCl_4$ en etanol y, finalmente, agua. Luego fueron homogeneizados bajo agitación magnética. Se obtuvieron soles transparentes e incoloros. En estos soles no es necesario el agregado adicional de HCl ya que el mismo se genera in situ por la hidrólisis del precursor, de acuerdo a la siguiente reacción:[21]



Ecuación 2.1

- Soles a base de TEOT

En un primer paso se mezclaron TEOT y HCl 37 %. En el mezclado de estos reactivos se libera vapor y se forma un gel, por lo que se trabajó bajo campana y con agitación magnética. Fue necesario calentar levemente la mezcla para licuar el gel. En otro recipiente se disolvió P123 en etanol. Luego se vertió la segunda mezcla sobre la primera agitando continuamente. Todas las cantidades fueron determinadas por pesada. Se obtuvo un sol transparente e incoloro.[7; 10]

En todos los casos, los soles se conservaron a baja temperatura (~ -20 °C) para minimizar el avance de las reacciones de hidrólisis y condensación.[8] En estas condiciones, parte de los surfactantes se solidifican precipitando. Para su utilización, debieron llevarse a temperatura ambiente y agitarse para volver a homogeneizar sus componentes.

2.2.2 Depósito de las películas

Se utilizaron como sustratos vidrios (Marienfeld, de 1 y 3 mm de espesor) y vidrio recubierto con óxido de indio dopado con estaño (ITO) conductor de resistencia 10 ± 2 Ω/sq (Delta Technologies). Ambos sustratos son particularmente atractivos para aplicaciones en dispositivos ópticos ya que son transparentes en el rango visible del espectro electromagnético. Antes de ser utilizados, los sustratos fueron lavados con agua y detergente, agua destilada y agua E-pure, y fueron secados en estufa a 130 °C. Justo antes del depósito de las películas, se limpiaron con etanol para eliminar posibles restos orgánicos.

Los sustratos fueron sumergidos en los soles y retirados a una velocidad constante de 2 mm/s (en algunos casos, indicados, la velocidad fue 1 mm/s) utilizando un *dip-coater* dentro de una cámara a humedad controlada a aproximadamente 30 % HR. La regulación de la humedad se logró pasando aire seco dentro de la cámara del *dip-coater*. En la Figura 2.3 se muestra una fotografía del equipo utilizado.

Para la utilización del sol TF fue necesario calentar el sol hasta ~35-40 °C de manera de disminuir su viscosidad y permitir la formación de un recubrimiento más parejo.

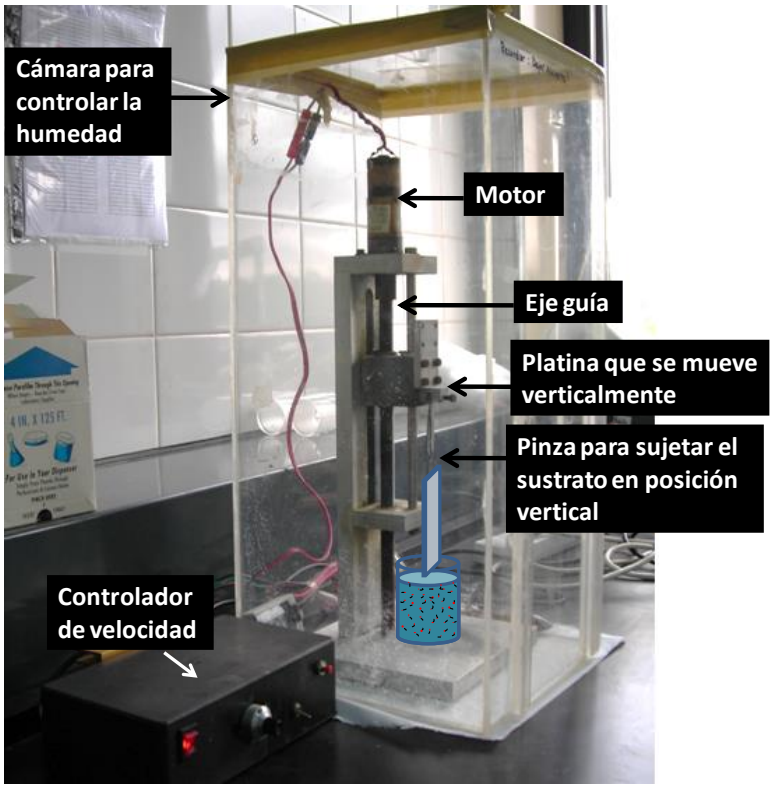


Figura 2.3. Fotografía *del dip-coater* dentro de la cámara de humedad controlado, y del controlador de velocidad utilizados en esta tesis.[19] Se incluyó un esquema del sol y el sustrato para mayor claridad.

2.2.3 Consolidación de la matriz, eliminación del molde y cristalización

Los sistemas TB, TF y TNM fueron sometidos a un mismo tratamiento post-síntesis a humedad y temperatura controladas previo a un último paso de calcinación: 24 horas en una cámara con 50% de humedad relativa a temperatura ambiente (regulada utilizando una solución saturada de $Ca(NO_3)_2.5H_2O$ (Merck)), 24 horas en estufa a 60 °C y otras 24 horas día a 130 °C. Posteriormente, las muestras se calcinaron a temperaturas entre 200 y 450 °C, según se indica en cada caso. Para ello, se aumentó la temperatura con una rampa de 1 °C/min desde 130 °C hasta la temperatura de calcinación, permaneciendo en ese valor durante 2 horas.[8] Dependiendo del sustrato, temperaturas mayores a los ~ 300 °C inducen la cristalización del TiO_2.[22]

El sistema TP fue sometido a un tratamiento diferente: se conservó 2 horas a 5 °C en una cámara de 50% HR. Luego se pasó a una mufla donde se llevó a la temperatura de calcinación con una rampa de 17 °C/min desde temperatura ambiente permaneciendo 10 minutos a la temperatura final.[10]

Para los tres sistemas, las películas tratadas a 200 °C fueron luego sumergidas en etanol absoluto por 48 horas para la extracción del surfactante remanente en los poros.[8]

El resultado de los tratamientos descriptos da lugar a la obtención de las películas delgadas mesoporosas de TiO_2. Las mismas fueron almacenadas en bolsas de polipropileno hasta su caracterización. Previamente a cada caracterización, las PDMTs fueron enjuagadas con etanol.

Las películas resultantes se denominaron TBt, TFt y TPt donde t es la temperatura máxima a la que fueron sometidas. Todas ellas fueron homogéneas, transparentes e incoloras tal como se puede apreciar en la fotografía mostrada en la Figura 2.4 A.

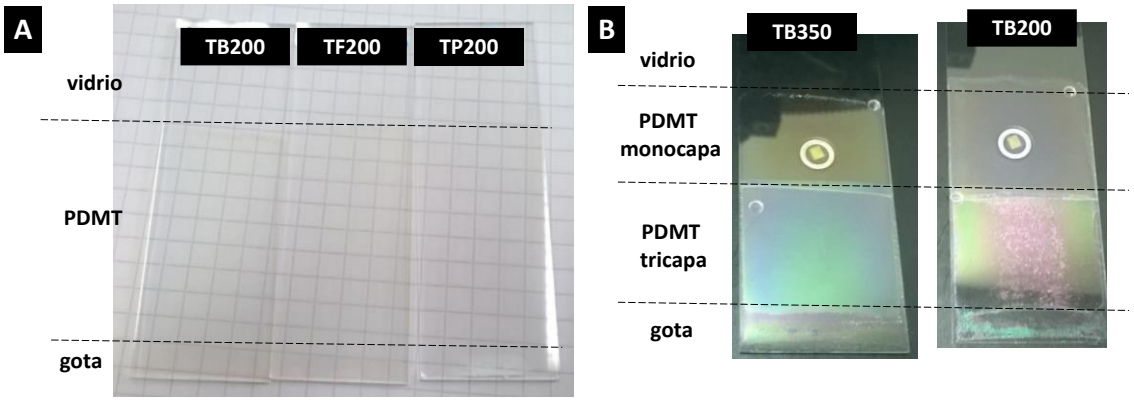


Figura 2.4. (A) Fotografía de películas depositadas sobre vidrio tratadas hasta 200 °C y sumergidas en etanol por 2 días. Las muestras fueron apoyadas sobre un papel cuadriculado blanco para apreciar su transparencia y ausencia de color. (B) Fotografía de las películas TB350 y TB200 depositadas sobre vidrio. La mitad superior corresponden a un solo depósito (monocapa) y la inferior posee tres depósitos (tricapa). La muestra fue apoyada sobre un fondo negro para apreciar la coloración por reflexión debido a interferencias con la luz visible.

Para este tipo de películas, donde el índice de refracción difiere apreciablemente del índice del sustrato, se observa un color estructural debido al fenómeno de interferencia que tiene lugar en las interfases aire/película/vidrio.[23-24] Estas interferencias permiten visualizar la película simplemente cambiando el ángulo de la luz incidente. Como se indica en la Figura 2.4, en las muestras obtenidas se pueden diferenciar distintas zonas: sustrato sin recubrir (en este ejemplo, vidrio), la PDMT propiamente dicha y la gota. Esta última es inherente a la técnica *dip-coating* y sus dimensiones dependen de las características del sol empleado y del sustrato. Las caracterizaciones realizadas en esta tesis se efectuaron en la parte central de la zona PDMT (alejada de los bordes del sustrato y del límite vidrio-PDMT). La Figura 2.4 A corresponde a PDMTs monocapas (se realizó *dip-coating* una sola vez). La Figura 2.4 B corresponde a una PDMT monocapa en la mitad superior, y una tricapa en la mitad inferior; los detalles sobre su obtención se describen en el Capítulo 3 de esta tesis. El propósito de esta fotografía es mostrar el efecto del espesor final en la interferencia con la luz visible. Los cambios en la coloración observados en las películas delgadas se atribuyen a dos factores: (i) variación en el índice de refracción y (ii) variación en el espesor. En general, el segundo es más acentuado y, por lo tanto, los cambios a simple viste se atribuyen a distintos espesores.[25] En esta tesis, y en general, un

empleo de esta propiedades evaluar la calidad del depósito ya que permite identificar fácilmente inhomogeneidades en el espesor, efectos de borde, delaminación o presencia de grietas.[26] Para los espesores obtenidos en esta tesis (monocapa ~150 nm y tricapa ~370 nm), la interferencia se hace más evidente para la tricapa, lo que permite identificar más fácilmente las zonas descriptas anteriormente. Un ejemplo de esta situación se encuentra en la Figura 2.4 B: el sistema TB tratado a 200 °C y a 350 °C presentó coloraciones distintas en su zonas de monocapa y de tricapa y, a su vez, se observaron inhomogeneidades en la coloración de la tricapa tratada a 200 °C que se atribuyen a fracturas y delaminación por su mayor espesor.[8]

2.3 Evolución química del material con la temperatura

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) permite identificar los grupos químicos, orgánicos o inorgánicos, presentes en una muestra a partir de la frecuencia de vibración de sus enlaces.[27] En esta tesis, esta técnica fue utilizada con el fin de estudiar la evolución química de los materiales durante las diferentes etapas de la síntesis de PDMTs.

2.3.1 Equipamiento y preparación de las muestras

Las mediciones de FTIR se realizaron en un instrumento Nicolet Magna 560 equipado con un detector MCT-A refrigerado con nitrógeno líquido (GQ, CAC, CNEA). Los espectros fueron adquiridos, desde el programa OMNIC™, en configuración de transmisión, utilizando una resolución de 4 cm^{-1} y 64 barridos. Las muestras fueron ubicadas perpendiculares al haz IR incidente. El rango de energías analizado fue 4000 a 650 cm^{-1}. Para realizar el tratamiento térmico *in situ* se utilizó un instrumento Nicolet 8700 (Thermo Scientific), con la misma configuración mencionada más arriba, y una celda de alta temperatura (Harrick)[28] acoplada a un controlador de temperatura ATC-024-4 (Harrick)[29] operado mediante el software EZ-ZONE®Configurator, o con programación manual. La celda es de acero inoxidable y está equipada con dos termocuplas tipo K (una que monitorea la temperatura de la celda y otra que sigue la temperatura de la muestra) y ventanas de KBr. En la Figura 2.5 se muestran fotografías de la celda de alta temperatura montada en el equipo de FTIR en configuración de transmisión y del controlador de temperatura.

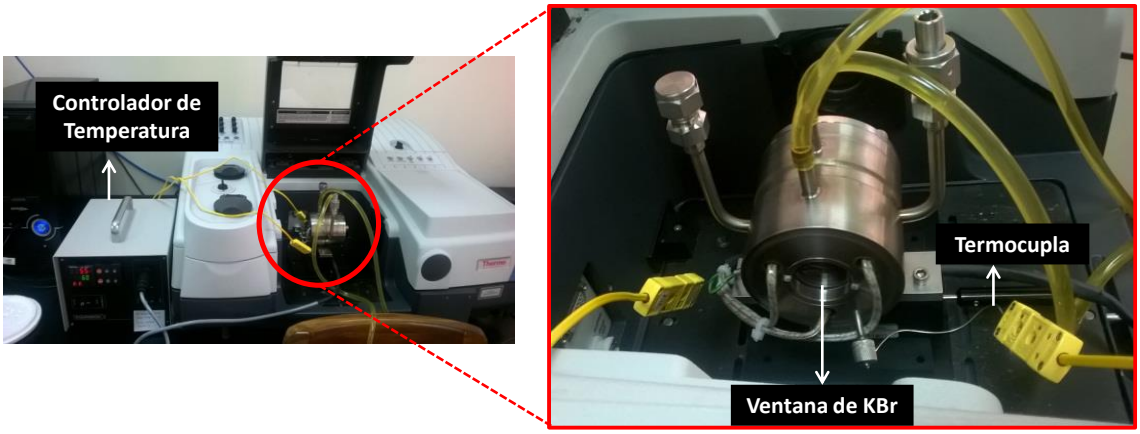


Figura 2.5. Fotografía de la celda de alta temperatura utilizada para las mediciones de espectros de FTIR en función de la temperatura en configuración de transmisión.

Todas las determinaciones de esta sección se realizaron depositando las muestras sobre pastillas de KBr que no presenta absorción en el rango de infrarrojo analizado.

El sembrado de las muestras consistió en distribuir una gota del sol de aproximadamente 8 µl sobre pastillas de KBr. Los primeros instantes de evolución fueron seguidos en un portamuestra tradicional para estudiar la etapa de evaporación del solvente. Luego, las muestras fueron colocadas dentro de la celda de alta temperatura (Figura 2.5) para registrar la evolución térmica.

Un espectro típico obtenido a partir de una película fresca presenta numerosas señales que se muestra en la Figura 2.6.

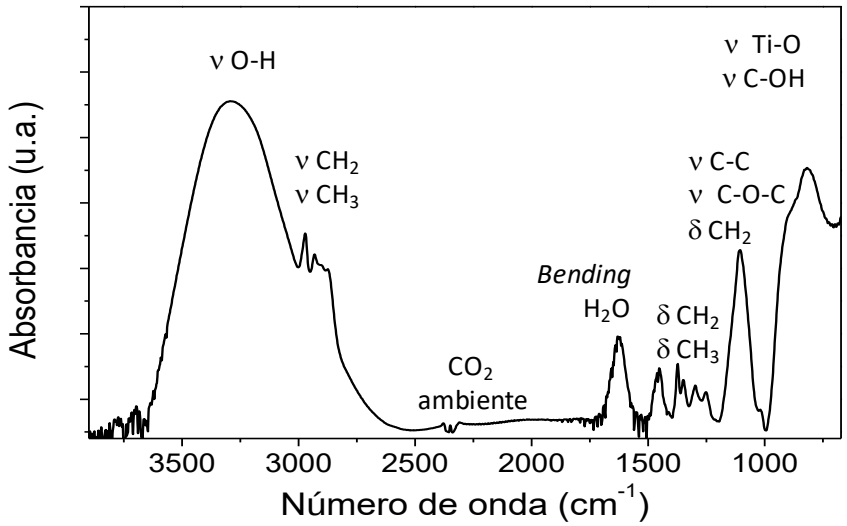


Figura 2.6. Espectro FTIR de una película fresca de TP.

Las señales indicadas en el espectro de la Figura 2.6 se resumen en la Tabla 2.2, de acuerdo a lo reportado en bibliografía para los tipos de compuestos involucrados.[27; 30-32]

Tabla 2.2. Posiciones de señales de FTIR para distintos grupos funcionales.

Grupo químico	Posición (cm^{-1})	Asignación	Compuesto
O-H	3670-3580 (libre) 3550-3230 (asociado)	*Stretching* simétrico ($\nu_{sim}\ OH$) y asimétrico (ν_{asim} OH)	Etanol, agua
CH_3	3045-2960 2970-2840 1465-1440 1390-1370	ν_{asim}CH $_3$ ν_{sim}CH$_3$ Deformación (δ_{asim}C-H) δ_{sim}C-H	Surfactantes, etanol, etóxido
CH_2	2975-2880 1305-1295	ν_{asim}C-H y ν_{sim}C-H δ C-H	Surfactantes, etanol, etóxido
H-O-H	~ 1640	*Bending*	Agua
C-O-C	1150-1060 1140-820	ν_{asim} COC ν_{sim} COC	Surfactantes
C-C	1175-1120 735-725	ν C-C *Rocking* C-C	Surfactantes, etanol, etóxido
C-OH	1090-1000 900-800	ν CC-O ν CC-O	Etanol
Especies Ti (IV) (Ti-O)	900-400 750-400	ν Ti-O-Ti ν Ti-OR	Soles y PDMT

2.3.2 Resultados y discusión

A partir de los espectros de FTIR obtenidos se pudieron identificar grupos carbonados de los surfactantes y del solvente, grupos OH del H_2O y del solvente, y especies de Ti (IV). Así mismo, fue posible seguir su evolución durante el proceso sol-gel y la eliminación del molde. Estudios similares encontrados en bibliografía se centran principalmente en el sistema de TiO_2 moldeado con F127 y de SiO_2 moldeado con CTAB, F127 y P123, procesados como nanopartículas (NPs), polvos o películas delgadas.[30-37] En particular, los trabajos sobre TiO_2 corresponden o bien a etapas puntuales de la síntesis, por ejemplo, los primeros minutos luego del depósito;[34; 38] o a algunos de sus componentes por separado, por ejemplo, soluciones de surfactante o soles sin el molde;[30; 39] o a determinadas regiones de energía del espectro IR, por ejemplo, seguimiento de las señales propias de surfactantes o del agua o de compuestos de Ti.[19; 37; 40] Salta a la vista la falta de información de sistemas de TiO_2 moldeado con Brij 58 y P123, como así también un

análisis completo de los espectros FTIR a lo largo de la evolución del sol hasta formar una PDMT. A diferencia de dichos estudios, esta tesis se planteó analizarla evolución térmica abarcando todo el proceso de síntesis: desde el depósito del film hasta alcanzar los 400 °C, para cada uno de los tres sistemas seleccionados: TB, TF y TP, en el rango de energía comprendido entre 3600 y 650 cm^{-1}.

A partir del espectro presentado en la Figura 2.6 se puede apreciar que los sistemas estudiados en esta tesis son complejos en su composición química. Por esta razón es conveniente realizar el estudio de espectroscopía FTIR registrando cada componente por separado antes de analizar los espectros de los sistemas más complejos.

2.3.2.1 Solvente: etanol

En los primeros momentos del depósito de las películas, el solvente es el componente mayoritario de todos los sistemas. En esta tesis, el solvente utilizado fue etanol absoluto. Es imprescindible entonces reconocer sus señales características dentro del rango de frecuencias estudiado. Para lograrlo, se depositó una gota del mismo sobre una pastilla de KBr a temperatura ambiente, y se adquirió el espectro inmediatamente. Luego de unos segundos, la gota se evaporó por completo. El espectro obtenido en estas condiciones se muestra en la Figura 2.7.

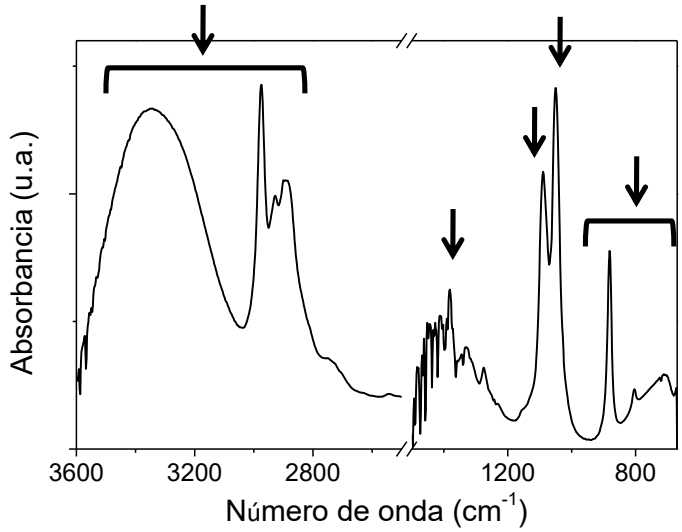


Figura 2.7. Espectro infrarrojo de etanol absoluto. Con las flechas se indican las posiciones de sus bandas características.

En la Figura 2.7 se puede observar que las señales características del etanol aparecen en las siguientes posiciones: 3600-3100 cm^{-1} (νOH); 2970; 2928 y 2890 cm^{-1} (ν_{asim}(C-H y CH_3) y ν_{sim}(C-

H y CH_3)); 1445 cm^{-1} (δ_{asim}(C-H)); 1090 y 1050 cm^{-1} (ν (C − C) $y\ rocking$; y $\nu_{asim}\ y\ \nu_{sim}$(C-O-C)); 880 cm^{-1}(ν(CC-O)).

2.3.2.2 Precursor: tetraetóxido de titanio

El espectro FTIR del TEOT se muestra en la Figura 2.8.

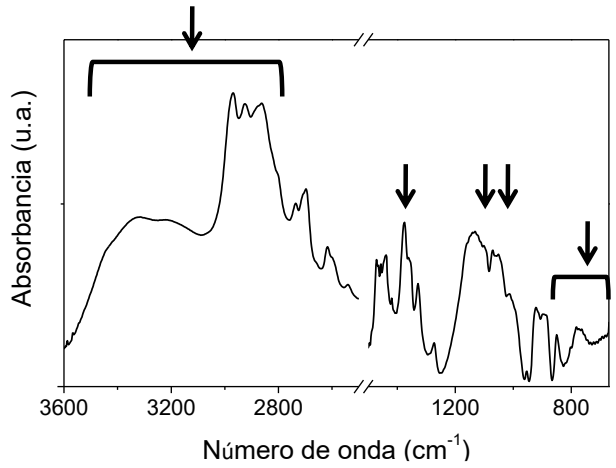


Figura 2.8. Espectro infrarrojo de tetraetóxido de titanio (IV). Con las flechas se indican las posiciones características coincidentes con las del etanol.

En el espectro FTIR del TEOT se registraron bandas similares a las obtenidas para EtOH: las que corresponden a los grupos etóxido (ν_{asim} (CH_3), ν_{sim} (CH_3), ν (C − C) $y\ rocking$, y $\nu_{asim}\ y\ \nu_{sim}$(C-O-C), y ν(CC-O)) presentes en ambas especies, y al etanol formado por hidrólisis parcial del precursor con la humedad ambiente. En la Figura 2.8 se indican con flechas las señales coincidentes. No fue posible asignar las señales registradas en la región 2800-2500 cm^{-1}. No obstante, se verificó que son propias del reactivo ya que también están presentes en los espectros informados por el proveedor del mismo (Sigma-Aldrich), tanto para el TEOT como para su posible impureza (tetraisopropóxido de Ti (IV)).

2.3.2.3 TiO_2 No Mesoporoso

En la Figura 2.9 se muestra la evolución temporal a temperatura ambiente de una película de sol precursor de TNM con base de TEOT.

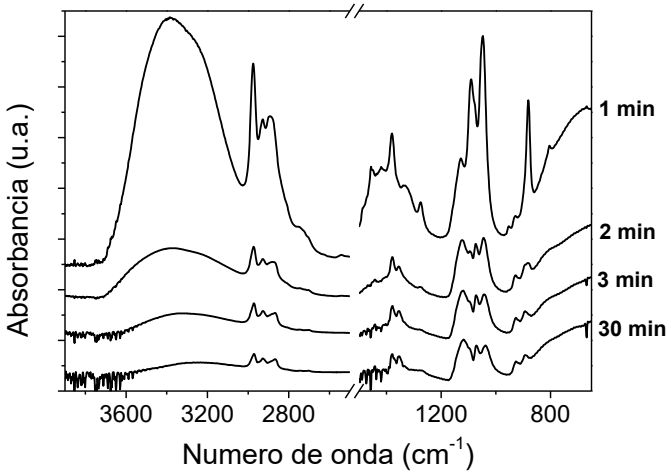


Figura 2.9. Espectros FTIR en función del tiempo de evaporación y de la temperatura para un sol de TNM con base de TEOT. Los espectros están desplazados en el eje de absorbancia.

El sol utilizado en estas mediciones contenía etanol como solvente, por lo que en el primer minuto, las señales de esta molécula predominan frente a las otras especies químicas.[38] Esta observación se desprende de la similitud del espectro "1 min" respecto al de etanol absoluto de la Figura 2.7. Por otro lado, este sol también contenía tetraetóxido de titanio, el cual presenta señales en las mimas zonas que el etanol, correspondientes a ($\nu_{asim}(CH_3)$, $\nu_{sim}(CH_3)$, ν (C − C) y $rocking$, y ν_{asim} y ν_{sim}(C-O-C), yν(CC-O)), como se indicó anteriormente. Luego del período de tiempo analizado, parte del solvente se evaporó por lo que intensidad de sus señales disminuyó. Las especies remanentes para los tiempos más largos son el tetraetóxido del precursor (señales en las zonas 2900 y 1100 cm^{-1}) y especies de Ti hidrolizado que se formaron hasta este momento en esas condiciones (señales que aparecen por debajo de los 1000 cm^{-1}).

En el caso del sol compuesto por $TiCl_4$, etanol y agua, se obtuvieron los espectros mostrados en la Figura 2.10.

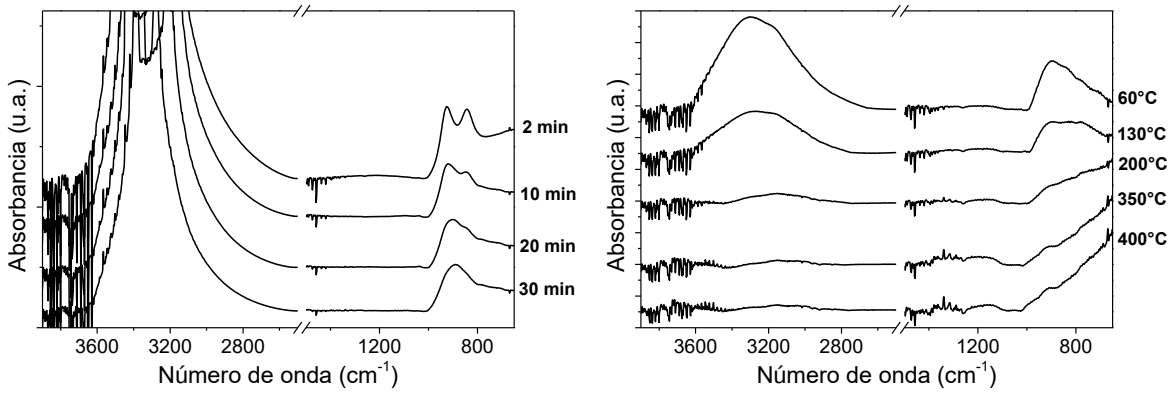
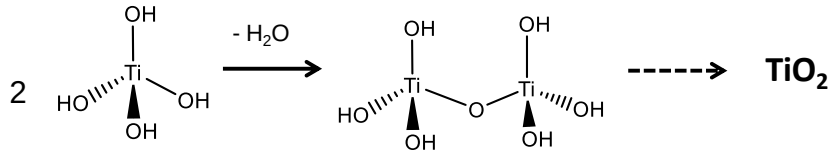


Figura 2.10. Espectros FTIR en función del tiempo de evaporación (izquierda) y de la temperatura (derecha) para un sol de TNM con base de $TiCl_4$. Los espectros están desplazados en el eje de absorbancia.

Para este sol, se registró la evolución de la película no sólo temporalmente a temperatura ambiente; sino también en función de la temperatura. En la etapa de evaporación a temperatura ambiente la señal correspondiente al grupo OH del etanol y del agua satura el detector. En cambio, las señales registradas por debajo de los 1000 cm^{-1} se ensancharon y desplazaron hacia menores números de onda. Estos resultandos evidencian la evolución de los centros de Ti (IV) que pasan de formar *clusters* pequeños, a partículas, para finalmente formar una red polimérica extendida de TiO_2 conforme transcurren las reacciones de hidrólisis y condensación.[1; 41-42] Al aumentar la temperatura, se evapora todo el solvente y el ácido, y se elimina la materia orgánica. La eliminación de HCl y a su vez la evaporación del H_2O favorecen las reacciones de condensación de los centros de Ti (Ecuación 2.2).[43]



Ecuación 2.2

Estos cambios repercuten en los espectros de FTIR como desaparición de la banda de OH (3500-3100 cm^{-1}), desaparición de las señales correspondientes a cadenas hidrocarbonadas (~2900 y ~1100 cm^{-1}) y ensanchamiento y corrimiento de las señales por debajo de los 1000 cm^{-1} hacia menores valores de frecuencia, respectivamente.[37; 39]

2.3.2.4 Surfactantes: Brij 58, Pluronic F127 y Pluronic P123

Otros de los espectros necesarios para este estudio son los surfactantes puros. Los espectros de los mismos en función de la temperatura se muestran en las Figura 2.11; Figura 2.12 y Figura 2.13. Para facilitar la interpretación sólo se incluyen los rangos de número de onda de interés para el análisis (3500-2500 cm^{-1} y 1500-650 cm^{-1}). A los tres moldes se les aplicó un tratamiento térmico análogo al que recibieron las PDMTs correspondientes durante su síntesis, pero con una rampa de temperatura más rápida (2 °C min^{-1}) y menor tiempo a temperatura constante (30 minutos).

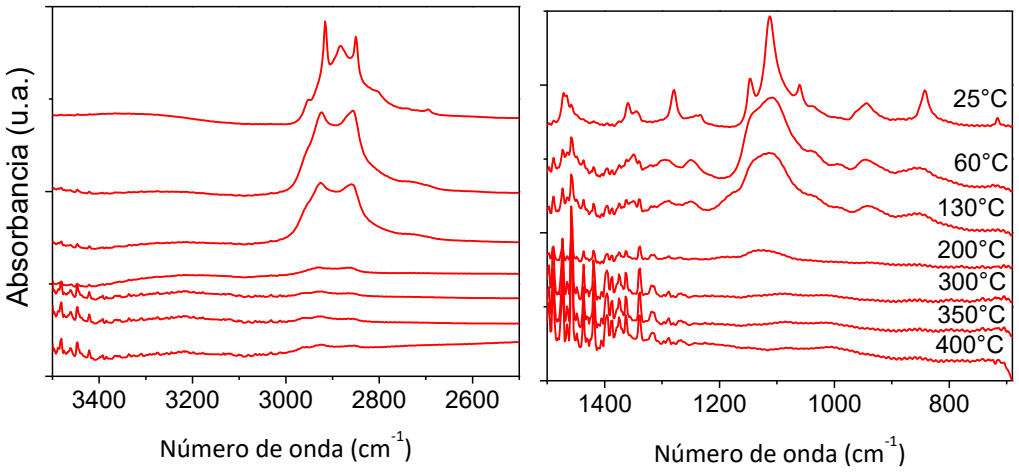


Figura 2.11. Espectros FTIR de Brij 58 en función del tratamiento térmico. De arriba hacia abajo corresponden a 25 °C, 60 °C, 130 °C, 200 °C, 300 °C, 350 °C y 400 °C. Los espectros están desplazados en el eje de absorbancia.

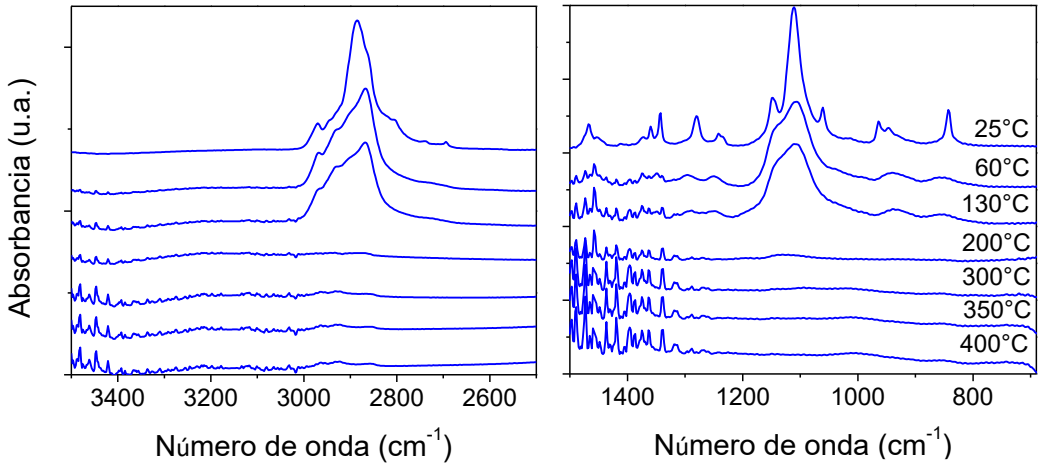


Figura 2.12. Espectros FTIR de Pluronic F127 en función del tratamiento térmico. De arriba hacia abajo corresponden a 25 °C, 60 °C, 130 °C, 200 °C, 300 °C, 350 °C y 400 °C. Los espectros están desplazados en el eje de absorbancia.

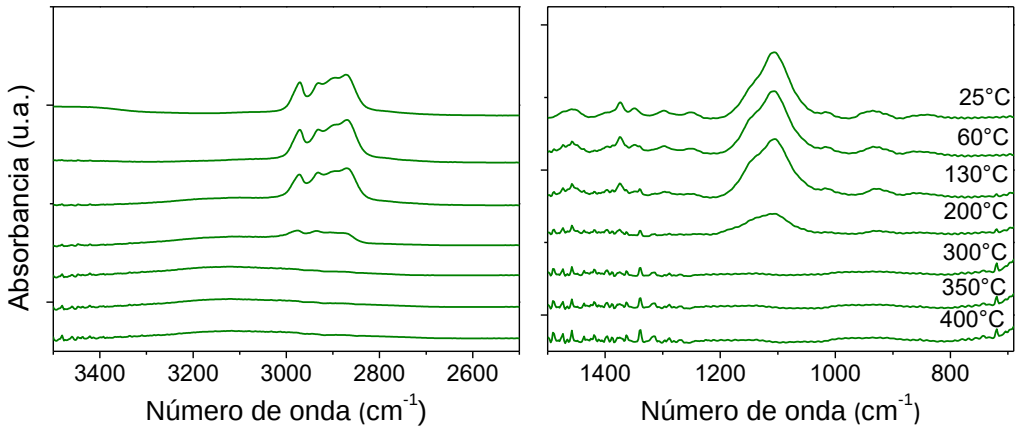


Figura 2.13. Espectros FTIR de Pluronic P123 en función del tratamiento térmico. De arriba hacia abajo corresponden a 25 °C, 60 °C, 130 °C, 200 °C, 300 °C, 350 °C y 400 °C. Los espectros están desplazados en el eje de absorbancia.

En líneas generales, los tres conjuntos de espectros (Figura 2.11, Figura 2.12 y Figura 2.13) son similares en cuanto a que presentan las señales de los distintos grupos constitutivos de los surfactantes en las zonas alrededor de 2900 y 1100 cm^{-1}. Estas señales coinciden con lo reportado en bibliografía,[30; 33; 37; 44-45] y se corresponden a los bloques [CH_2CH_2O], [$CH_2CH(CH_3)O$], [$(CH_2)_n$] que los conforman. En los espectros adquiridos en esta tesis, se puede notar que el grupo de señales en ~ 2900 cm^{-1} posee una relación de intensidades similar comparando P123 y F127, pero distinto que el de Brij 58. Esta diferencia se atribuye a la estructura molecular de cada surfactante (Figura 2.2). Los copolímeros tribloque estudiados presentan tanto grupos -CH_2- como CH_2-$CH(CH_3)$-, mientras el Brij 58 presenta una cadena larga de -CH_2- cuyas señales de FTIR se registran en el rango 2975-2880 cm^{-1} (Tabla 2.2). Para el caso específico del F127 se ha reportado que en su forma cristalina muestra una señal tipo triplete de bandas superpuestas (ν_{sim}(COC) + ρ_{sim} (CH_2)), 1111 (ν_{sim}(COC) oν_{asim}(COC)), y 1150 cm^{-1} (ν(CC) - ν_{asim}(COC)). Al encontrarse diluido en agua, este triplete evoluciona hacia una banda ancha con un máximo alrededor de 1090 cm^{-1} y un hombro a 1130 cm^{-1}.[37] En esta tesis se identificó este comportamiento en los espectros de Brij 58 y F127: a temperatura ambiente sus señales en la región de los 1100 cm^{-1} fueron más agudas y definidas lo que se corresponde con su estado cristalino; y al aumentar la temperatura la definición de estas señales disminuyó ya que se formó una fase amorfa. Se registró además que las bandas correspondientes a los grupos hidrocarbonados pierden intensidad por encima de los 200 °C. Este comportamiento se relaciona con la degradación de los mismos por combustión con el O_2 ambiente que se favorece al aumentar la temperatura.[19; 36] Justamente, es este proceso el que se aprovecha en la generación de la porosidad en las PDM y en otros materiales.[46-47] Vale destacar que los distintos surfactantes empleados no presentan señales por debajo de los 1000 cm^{-1}.

2.3.2.5 Películas delgadas mesoporosas de TiO_2: TB, TF y TP

Luego de analizar los componentes por separado que dan lugar a una PDMT, se puede abordar la interpretación de los espectros correspondientes a los sistemas de interés durante su tratamiento térmico. En las Figura 2.14, Figura 2.15 y Figura 2.16 se presentan los espectros obtenidos para los tres sistemas de TiO_2 mesoporoso estudiados en esta tesis en función de la temperatura.

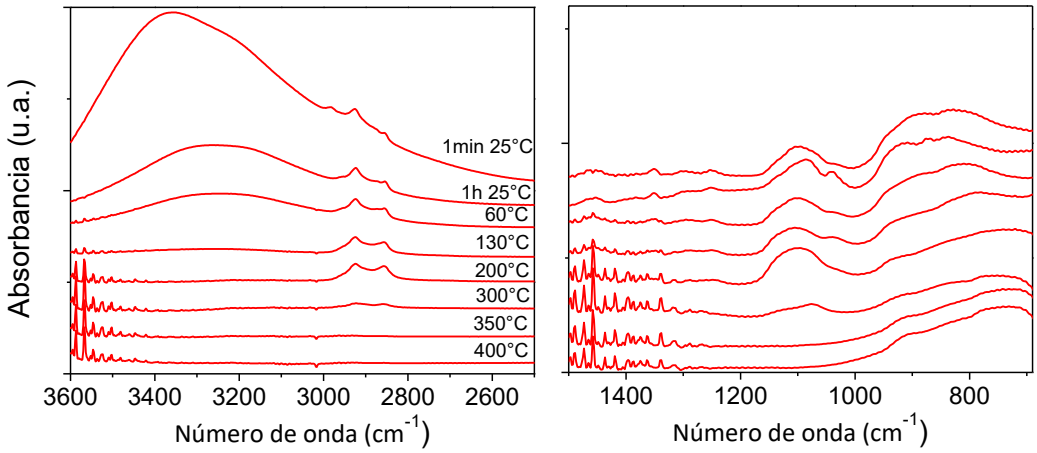


Figura 2.14. Espectros FTIR de TB en función del tratamiento térmico. De arriba hacia abajo corresponden a 1 minuto a 25 °C, 1 hora a 25 °C, 60 °C, 130 °C, 200 °C, 300 °C, 350 °C y 400 °C. Los espectros están desplazados en el eje de absorbancia.

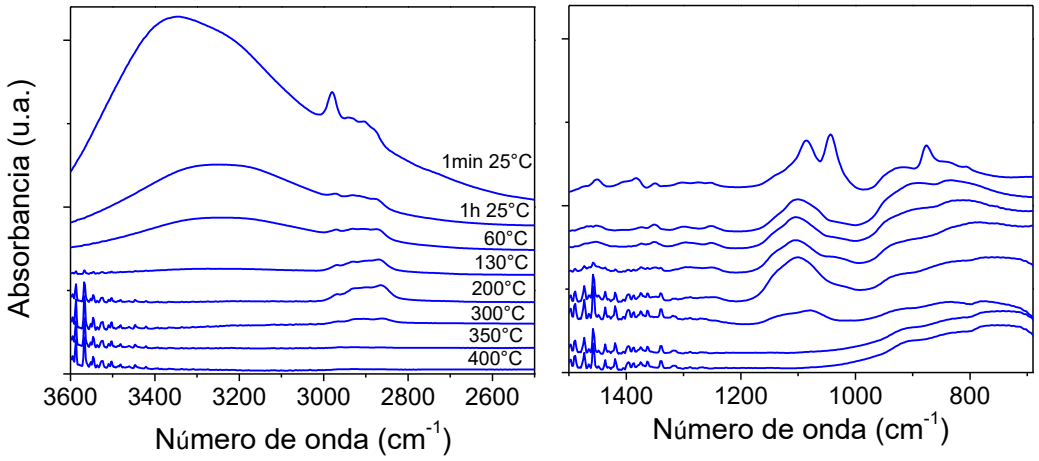


Figura 2.15. Espectros FTIR de TF en función del tratamiento térmico. De arriba hacia abajo corresponden a 1 minuto a 25 °C, 1 hora a 25 °C, 60 °C, 130 °C, 200 °C, 300 °C, 350 °C y 400 °C. Los espectros están desplazados en el eje de absorbancia.

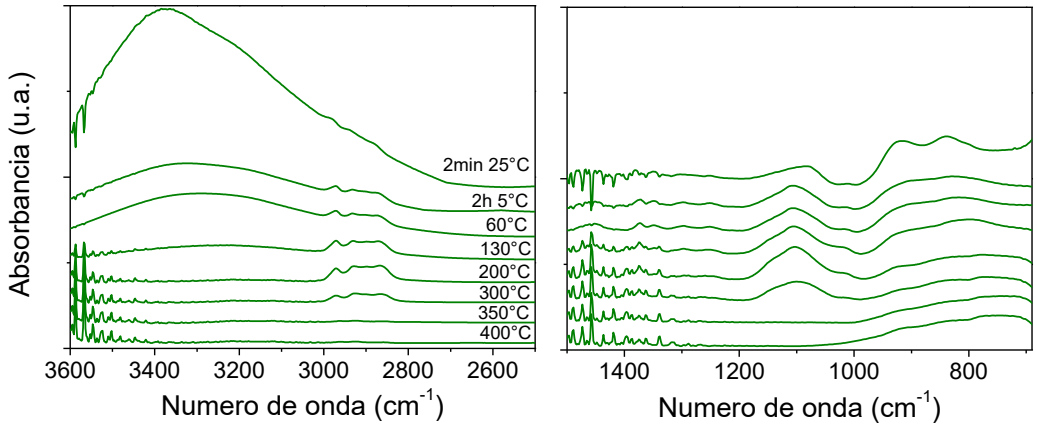


Figura 2.16. Espectros FTIR de TP en función del tratamiento térmico. De arriba hacia abajo corresponden a 2 minutos a 25 °C, 2 hora a 5 °C, 60 °C, 130 °C, 200 °C, 300 °C, 350 °C y 400 °C. Los espectros están desplazados en el eje de absorbancia.

En las tres figuras se pueden identificar las señales de los grupos que componen cada surfactante en las zonas 2900 y 1100 cm^{-1}, como así también del solvente y el agua en la región 3600-3200 cm^{-1}. Para los surfactantes CTAB[43] y F127[19; 37] combinados con precursores de TiO_2 ya se han reportado estas señales. En esta tesis se corroboró la presencia de las mismas para F127 y a su vez fueron asignadas para las películas en las que se utilizó Brij 58 y P123 como molde, que no habían sido estudiadas previamente.

En las primeras etapas del tratamiento térmico, desde temperatura ambiente hasta los 100 °C, se registraron eventos de evaporación de las especies más volátiles: agua, HCl y etanol.[19; 37; 43] No obstante, se demostró en otros trabajos que parte de los Cl^- no son eliminados por completo hasta temperaturas superiores a los 400 °C, quedando unidos a los centros de Ti.[37] Este proceso de secado es un paso crítico que involucra cambios físicoquímicos en las micelas, en la interfase micela-matriz y en la matriz.[37] Dentro de este rango de temperatura, en los espectros de la Figura 2.14, la Figura 2.15 y la Figura 2.16 se observó la disminución de la intensidad de la banda correspondiente al grupo OH y, a su vez, de las bandas características del etanol. También se registraron cambios en la región por debajo de los 1000 cm^{-1} debido a variaciones en los entornos de los centros de Ti (IV) por al avance de las reacciones de condensación que tienen lugar, como se mencionó anteriormente.

Al igual que para los surfactantes puros, la intensidad de las señales ubicadas en 2900 y 1100 cm^{-1} disminuye hasta desaparecer debido a la degradación de los grupos hidrocarbonados y su eliminación de las películas. Se pudo determinar que la degradación total ocurre por encima de los 300 °C. Este valor es 100 °C superior al registrado para los surfactantes puros y puede atribuirse a las interacciones surfactante-precursor e incluso surfactante-TiO_2 que retrasan su combustión o a que el O_2 no pueda acceder fácilmente a la matriz.

Por otro lado, se evidencian señales por debajo de los 1000 cm^{-1}, ausentes en los espectros de los surfactantes puros (Figura 2.11, Figura 2.12 y Figura 2.13) pero presentes en los espectros de los soles de TNM (Figura 2.9 y Figura 2.10), que pueden asignarse a especies de Ti. Si bien son similares a las obtenidas para TNM, las posiciones y formas de estas bandas también están influidas por las interacciones con los surfactantes.[48] Para los tres sistemas se observó un cambio marcado en esta región a partir de los 200 °C distinguiéndose el ensanchamiento y corrimiento de las bandas correspondientes a especies de Ti (IV) a menores frecuencias. Este comportamiento fue reportado en diversos sistemas con este centro metálico y es atribuido al aumento en el grado de condensación de la matriz inorgánica, que pasa de estar compuesta por especies moleculares de Ti-O o *clusters* a ser una red extendida de TiO_2,[37; 42-43] tal como ocurre en los sistemas sin surfactantes. Como consecuencia de este proceso, las bandas a bajos valores de número de onda en los espectros de la Figura 2.14, la Figura 2.15 y la Figura 2.16 evolucionaron tanto durante la etapa de evaporación como a lo largo del tratamiento térmico.

Para reforzar la interpretación hasta aquí propuesta, se realizaron mediciones preliminares de análisis termogravimétrico (TGA). Estas mediciones se realizaron a fin de identificar tanto los procesos que involucran pérdida de masa y/o intercambio de calor como las especies eliminadas en cada momento del tratamiento térmico, complementando las determinaciones realizadas por FTIR. Para ello se utilizó un equipo SDT Q600 (TA Instruments Inc.), acoplado a un espectrómetro de masa. La determinación se realizó sobre 11,47 mg de sol del sistema TB previamente secado por 24 hs en una cámara a 50 % HR; se aplicó una rampa de temperatura de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C en atmósfera de aire. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 2.17.

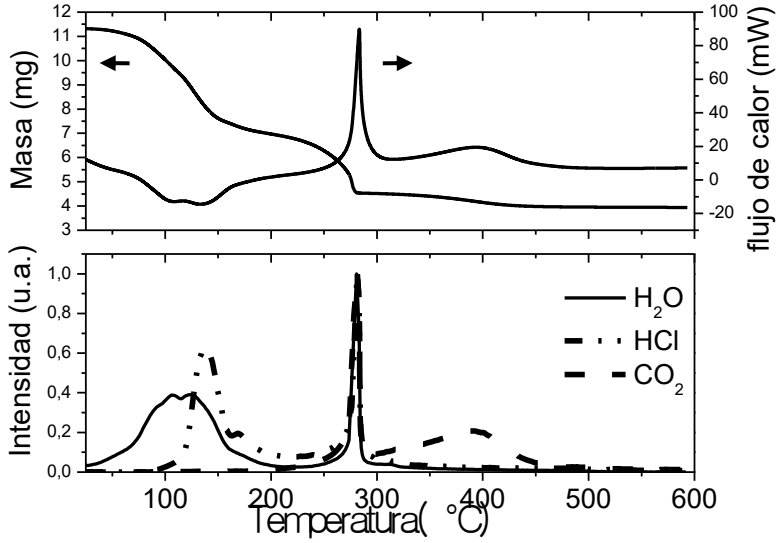


Figura 2.17. Variación de la masa y flujo de calor (arriba) y especies químicas liberadas (abajo) en función de la temperatura aplicada para una muestra de sol seco del sistema TB.

En los gráficos de la Figura 2.17 se muestran la pérdida de masa, el intercambio de calor (expresado como flujo de calor) y una selección de las especies químicas liberadas en función de la temperatura aplicada sobre una muestra de TB. Aunque no se muestran aquí, resultados similares se obtuvieron sobre una muestra del sistema TF. La pérdida de masa que se observa en todos los sistemas antes de los 150 °C se debe a un proceso endotérmico correspondiente a la eliminación de solvente (etanol) y de reactivos poco ligados (H_2O y HCl), y corresponde a ~ 50% del total de la pérdida de masa registrada en el proceso completo. Al superar los 250 °C se registra un proceso exotérmico acompañado de pérdida de masa por eliminación de H_2O, HCl y CO_2, que se acentúa alrededor de los 280 °C. Los primeros dos compuestos provienen de la condensación de los centros de Ti; mientras que el tercero junto con el H_2O, de la degradación térmica del surfactante. Hasta esta temperatura ocurre el ~ 90% de la pérdida total de masa. La eliminación de las especies carbonadas no se completa hasta los 450 °C, cuando se ocurre la

condensación de los centros de Ti a los cuales estaban unidos todavía unidos a grupos etóxidos o derivados de la descomposición del surfactante. Este último proceso exotérmico, puede estar constituido también por la cristalización del TiO_2. Estos resultados fueron coincidentes con los obtenidos por FTIR en cuanto a las temperaturas involucradas en cada proceso, confirmando la interpretación realizada.

En resumen, mediante FTIR y TGA se registró el proceso completo de la formación de una PDMT, desde el sol precursor, en función de la temperatura. Se confirmó que por debajo de los 200 °C se elimina gran parte del HCl, promoviendo la condensación de la matriz inorgánica, y H_2O, producto de la condensación favoreciéndola. Los resultados obtenidos mostraron que la temperatura de eliminación de los surfactantes empleados como moldes es mayor cuando se encuentran formando parte de las películas que cuando están puros, y que se completa por encima de los 300 °C.

2.4 Evolución estructural de los poros con la temperatura

2.4.1 Ordenamiento poroso determinado por microscopías electrónicas

Las películas obtenidas en esta tesis presentaron buenas propiedades ópticas: resultaron transparentes y homogéneas a simple vista. Para obtener imágenes de estos materiales a escala nanométrica se utilizaron dos tipos de microscopía electrónica: de barrido (Figura 2.18, Figura 2.19 y Figura 2.20) y de transmisión (Figura 2.21). La primera técnica permite obtener información acerca de las superficies del material; mientras que la segunda, acerca de la superposición de planos de poros a lo largo del espesor del material.

2.4.1.1 Equipamiento y preparación de las muestras

Las mediciones de microscopía electrónica de transmisión (TEM por su sigla en inglés *Transmission Electron Microscopy*) se llevaron a cabo en un microscopio Philips CM 200 (CAC, CNEA) operado a 160 kV. Las películas fueron raspadas del sustrato con ayuda de un bisturí; los fragmentos desprendidos fueron suspendidos sobre una gota de etanol depositada sobre grillas de cobre recubiertas de carbón. Una vez evaporado el etanol, los fragmentos de película quedan en la grilla y puede llevarse a cabo la medición.

Las mediciones de microscopía electrónica de barrido (SEM por su sigla en inglés *Scanning Electron Microscopy*) se realizaron en un microscopio *Field Emission* SEM ZEISS LEO 982 GEMINI (CMA, FCEN, UBA). Las muestras fueron cortadas en pequeñas piezas y montadas sobre tacos de aluminio de 12,7 mm de diámetro. Para adherirlas a los mismos se utilizó cinta conductora de carbón y pintura de plata para mejorar el contacto eléctrico.

2.4.1.2 Resultados y discusión

A modo de ejemplo, en la Figura 2.18 se muestran dos perfiles: a la izquierda, el de una película de TF350 depositada sobre ITO; y a la derecha, el de una película TP200 depositada sobre vidrio.

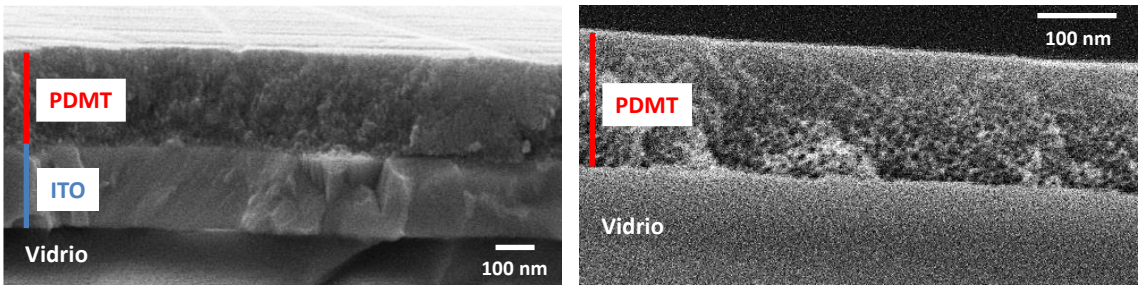


Figura 2.18. Imágenes SEM perfil de TF350 sobre ITO (izquierda) y de TP200 sobre vidrio (derecha).

En las imágenes de la Figura 2.18 se puede apreciar el espesor de las películas (entre 100 y 200 nm) y su alta homogeneidad a lo largo del material, como así también la presencia de poros. Estos también se evidencian en las imágenes de las superficies de las películas, como se observa en la Figura 2.19.

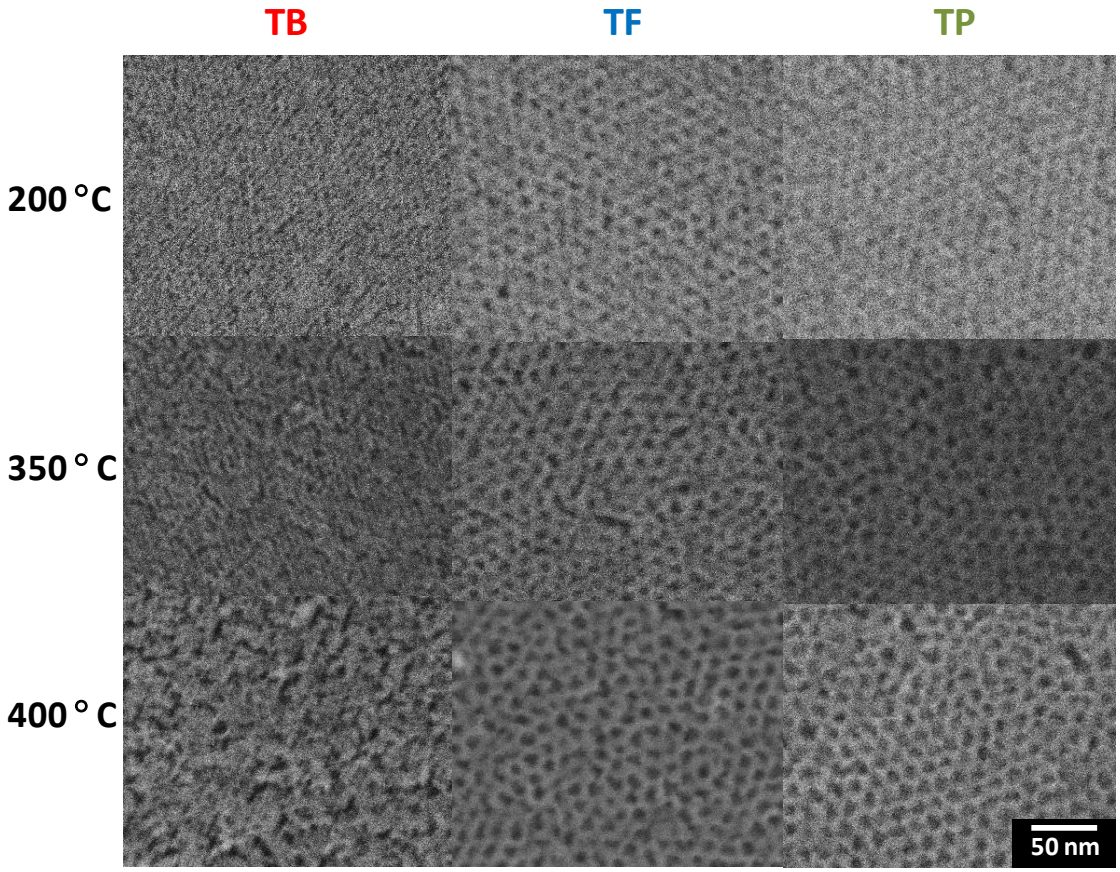


Figura 2.19. Imágenes SEM de la superficie de las PDMT depositadas sobre vidrio para los sistemas TB, TF y TP tratados a 200; 350 y 400 °C.

A partir de las imágenes mostradas en la Figura 2.19, fácilmente se pueden notar las diferencias y similitudes entre los distintos sistemas sintetizados. En primer lugar, los poros del sistema TB tienen un tamaño menor que los de los sistemas TF y TP.[8] Los poros de estos últimos tienen tamaños similares entre sí, aunque los del sistema TP son levemente más grandes. Además, las tres matrices mantuvieron su integridad al aumentar la temperatura de tratamiento. Por otro lado, el ordenamiento de los mismos es igual en TB que en TF, con mayor grado de orden en TB, y diferente en el caso de TP.[8] En las imágenes SEM de los sistemas TB y TF se evidenció un arreglo de poros tipo "4+2".[1; 8] Este arreglo es compatible con una estructura cúbica $Im\bar{3}m$ orientada con el plano (110) paralelo al sustrato, que ha sido reportada previamente para este tipo de sistemas.[1; 8; 49] Las imágenes correspondientes al sistema TP, en cambio, revelaron una simetría hexagonal de poros. A priori podría corresponder a una estructura hexagonal 2D[20] o a una cúbica centrada en las caras $Fm\bar{3}m$, orientada con el plano (111) paralelo al sustrato, dos de las estructuras que han sido reportadas para este sistema.[8; 10; 50]

Los mismos arreglos superficiales de poros, pero con orden de menor alcance, se obtienen depositando las películas sobre ITO como se muestra en la Figura 2.20. Esta tendencia en el grado de orden fue reportada previamente en bibliografía.[51-53]

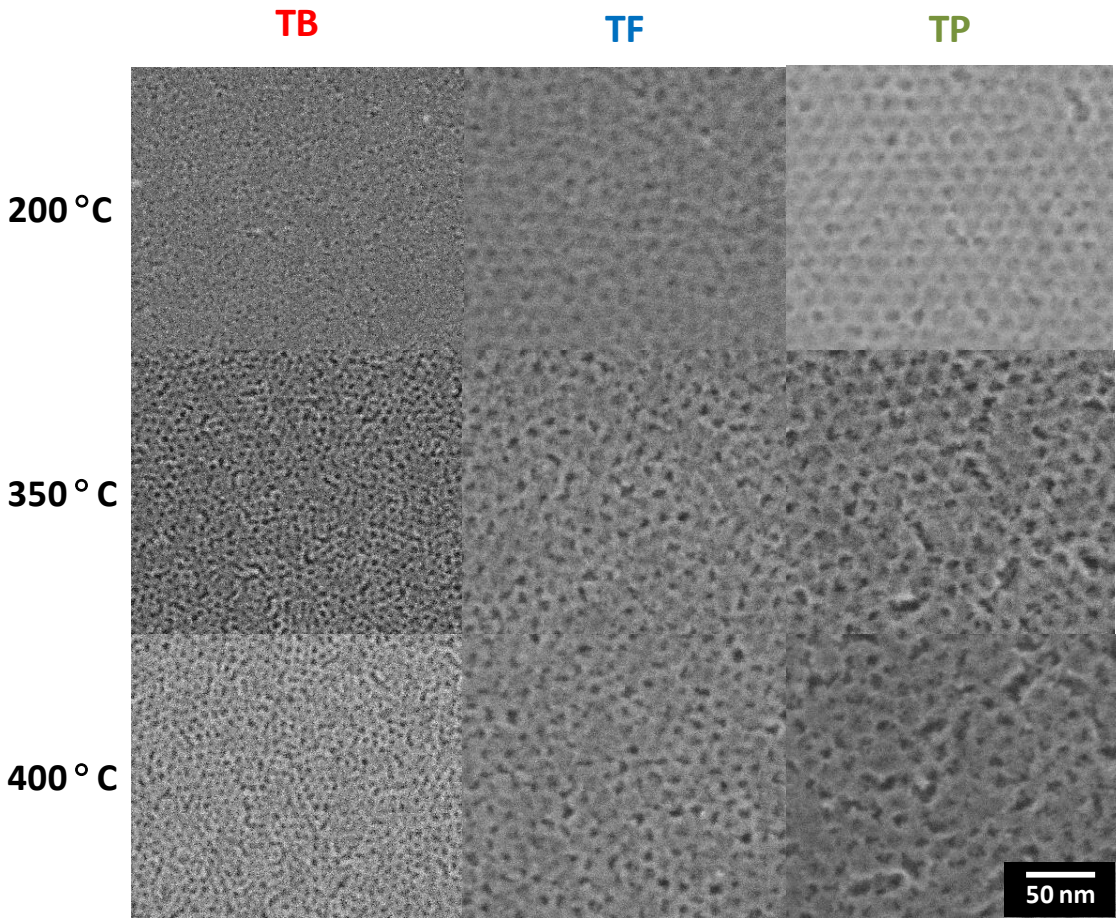


Figura 2.20. Imágenes SEM de la superficie de las PDMT depositadas sobre ITO para los sistemas TB, TF y TP tratados a 200; 350 y 400 °C.

Las diferencias estructurales entre sistemas se hacen más evidentes en las imágenes obtenidas por TEM mostradas en la Figura 2.21.

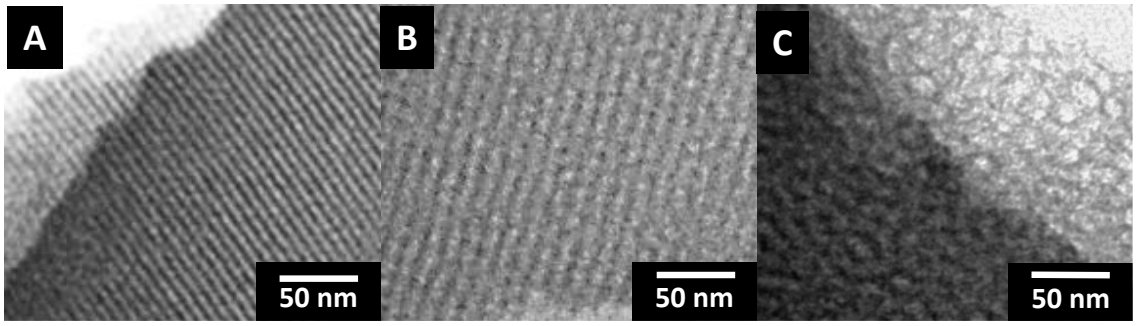


Figura 2.21. Imágenes TEM para TB (A), TF (B) y TP (C) depositados sobre vidrio, tratados a 200 °C y extraídos con etanol.

En las imágenes obtenidas por TEM para TB y TF se observan líneas de poros que resultan de la superposición de los poros alineados a lo largo del espesor de las películas. Estas líneas coinciden con la estructura de poros cúbica centrada en el cuerpo $Im\bar{3}m^3$ cuya familia de planos de poros (110) se encuentra paralela al sustrato.[49] Se puede notar además, la diferencia de tamaños entre un sistema y el otro. En el caso del sistema TP, la imagen obtenida por TEM no permitió sacar mayores conclusiones sobre su ordenamiento poroso, salvo que el mismo no es $Im\bar{3}m$. De todas formas es fundamental complementar este estudio con otras técnicas, como GISAXS y SAXS-2D, como se muestra más adelante en este capítulo. No obstante, se pudo obtener valiosa información a partir de las micrografías. En particular, se midieron las distancias interporo promedio para cada sistema utilizando las imágenes de SEM. Los valores obtenidos se reúnen en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Distancias interporo promedio de los arreglos porosos sobre la superficie de las películas obtenidas a partir de imágenes de SEM.

	TB	TF	TP
Temperatura	Distancia interporo promedio (nm)		
200 °C	6 ± 1	13 ± 1	17 ± 2
350 °C	8 ± 1	15 ± 1	16 ± 2
400 °C	8 ± 1	16 ± 2	17 ± 2

Los valores de distancias interporo promedio obtenidos y el bajo valor de dispersión muestran la homogeneidad de distribución de tamaño de poros a lo largo de la superficie de las distintas

películas estudiadas. De la misma manera, se midió el diámetro de poro promedio en cada caso. Para ello se analizaron 3 imágenes de SEM de cada sistema, se promediaron los diámetros medidos y se calculó la desviación estándar de cada determinación. Los resultados obtenidos se reúnen en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Diámetros de poros promedios obtenidos a partir de imágenes de SEM.

	TB	TF	TP
Temperatura	Diámetro poro (nm)		
200 °C	3,2 ± 0,4	6,0 ± 0,6	8 ± 1
350 °C	4,2 ± 0,4	6,4 ± 0,6	9 ± 1
400 °C	3,6 ± 0,6	6,4 ± 0,6	9 ± 1

Al igual que con las distancias interporo, los tamaños de poros obtenidos muestran una alta uniformidad a lo largo del material. De la relación entre tamaño de poro y distancia interporo, se puede estimar que los grosores de las paredes de TiO_2 se encuentran en los rangos 2-3 nm para TB, 7-9 nm para TF y 7-9 nm para TP. A partir de estos datos, se infiere que el sistema de menor tamaño de poro trae aparejado un menor espesor de pared de TiO_2. Al comparar TF y TP se puede notar que el mayor tamaño de poro del último no implica un mayor grosor de pared. Esto se debe a que el plano de poros analizado presenta un empaquetamiento más compacto que el del sistema TF.[54-56]

2.4.2 Ordenamiento poroso por dispersión de rayos X a bajo ángulo

Otra forma de determinar la distribución espacial de los poros consistió en la utilización de la técnica dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS por su sigla en inglés *Small Angle X-Ray Scattering*). Esta técnica es complementaria a las microscopías presentadas en la Sección 2.4.1. Las mediciones consisten en incidir sobre las películas con un haz de rayos X (RX) el cual es dispersado por la porción de muestra iluminada. Debido a la periodicidad en el cambio de densidad electrónica (pared de TiO_2 alternada con planos de poros), los RX se dispersan e interfieren formando patrones de difracción característicos para cada arreglo poroso. Debido a que las dimensiones involucradas se encuentran en el orden de los nm, la región de interés para el análisis se encuentra comprendida a bajos ángulos ($2\theta < 3°$). [57]

Cuando los poros se alinean en un arreglo periódico formando líneas equidistantes, se llega a desarrollar un pico pronunciado, llamado pico de Bragg y su posición indica la distancia entre los poros alineados.

$$d_{Bragg} = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} \qquad \textbf{Ecuación 2.3}$$

De acuerdo a la ecuación 2.3, una mayor distancia entre líneas (o planos) de poros (aquí llamada distancia interplanar) se corresponde con un menor ángulo en el patrón de interferencia. Cuando se obtiene una serie de picos angostos e intensos en posiciones bien definidas indica que hay simetría cristalina.

La obtención de los patrones de interferencia puede obtenerse a partir de dos configuraciones:

(i) **SAXS-2D**: es posible variar el ángulo que forma la superficie de la muestra respecto al haz de RX entre unos pocos grados hasta 90° y se analiza el haz que dispersa la muestra en todas las direcciones (Figura 2.22). En esta configuración es necesaria la utilización de un sustrato plano y delgado (~ 1 mm) para minimizar la atenuación del haz transmitido a través de él. La denominación "2D" es utilizada generalmente en bibliografía[7-8; 31] y se refiere al formato en el que se informan los resultados.

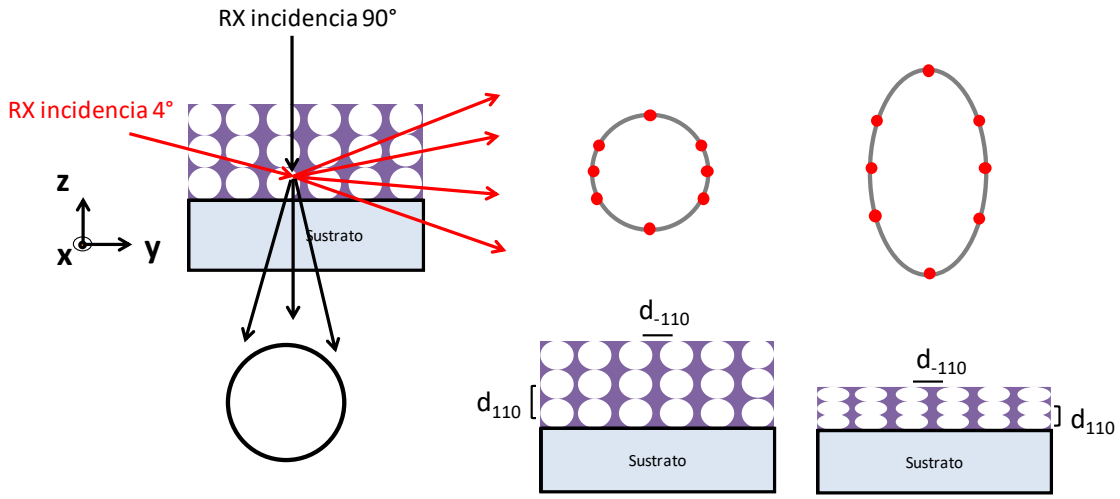


Figura 2.22. Esquema de la medición de SAXS-2D de una PDM de estructura $\boldsymbol{Im\bar{3}m}$ con poliorientación de los planos paralelos al sustrato. El círculo negro y los puntos rojos representan el patrón de interferencia del haz transmitido en distintas situaciones.

(ii) **GISAXS**: se utiliza un ángulo de incidencia rasante respecto a la superficie de la muestra (GI por su sigla en inglés *Grazing Incidence*) comparable con su ángulo crítico (ángulo debajo del cual la muestra pasa a ser totalmente reflectiva respecto a los RX, en general se encuentra entre 0,2° a 0,5° [57]) y se analiza la dispersión del haz reflejado por la muestra (Figura 2.23). Esta configuración permite estudiar películas depositadas sobre sustratos de cualquier espesor, lo cual es una de sus características más atractivas. A su vez, el bajo ángulo de incidencia permite estudiar áreas superficiales grandes.

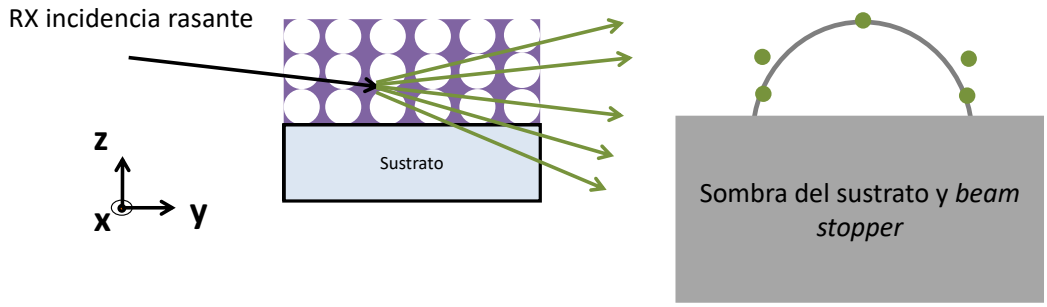


Figura 2.23. Esquema de la medición de GISAXS de una PDM de estructura $\boldsymbol{Fm\bar{3}m}$ con poliorientación de los planos paralelos al sustrato. Los puntos verdes representan el patrón de interferencia del haz dispersado.

La orientación y el grado de orden pueden observarse en patrones de dispersión bidimensional. Cuando la muestra está orientada isotrópicamente, el patrón tiene igual intensidad a lo largo de círculos concéntricos alrededor del haz incidente. Cuando la muestra está parcialmente orientada, presenta modulación de la intensidad. Cuando la muestra es un monocristal es una orientación específica con respecto al haz incidente, el patrón se caracteriza por puntos intensos.[3; 8] En el caso partículas de las PDMTs obtenidas en esta tesis, las muestras están conformadas por planos de poros monoorientados en el eje z y poliorientados en el plano xy. [3; 8]

Tanto por SAXS-2D como por GISAXS se pudieron registrar patrones de dispersión característicos de las estructuras mesoporosas obtenidas en esta tesis. Los mismos se esquematizan en la Figura 2.24.

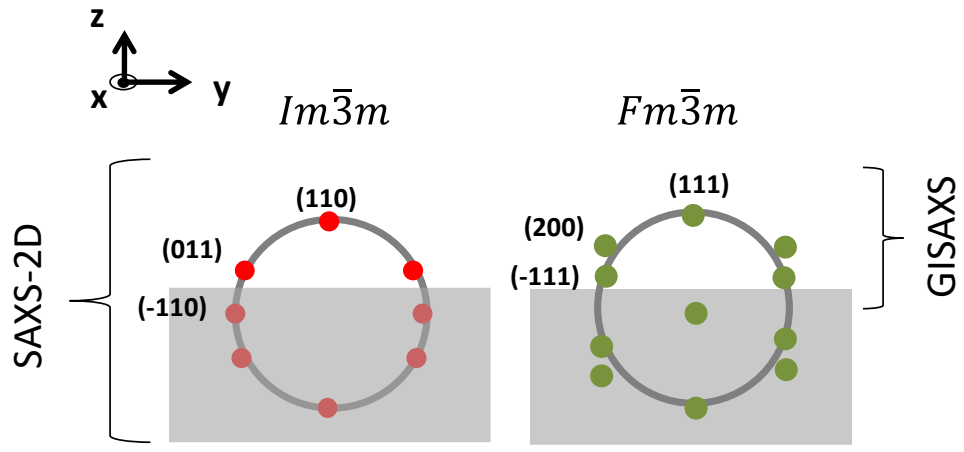


Figura 2.24. Esquema de patrones SAXS-2D y GISAXS correspondientes a estructuras cúbicas $\boldsymbol{Im\bar{3}m}$ **y** $\boldsymbol{Fm\bar{3}m}$.

A su vez, los patrones de dispersión a bajo ángulo permiten obtener información sobre las distancias interplanares y la deformación de las películas. En particular, en esta tesis se estudió la disminución de las distancias interplanares en la dirección perpendicular al sustrato. Este acortamiento se traduce como un estiramiento en el eje z del patrón. Como resultado, los puntos de interferencia se circunscriben en una elipse en lugar de un círculo, como se esquematiza en la Figura 2.22.[3; 8; 58] El cálculo de las distancias interplanares se realizó mediante el uso de la Ley de Bragg y consideraciones trigonométricas que derivan en las ecuaciones 2.4 y 2.5. Para ello fue necesario conocer con exactitud:

$$\frac{d}{D} = \tan(2\theta) \qquad \textbf{Ecuación 2.4}$$

$$2d_{hkl}\text{sen}(\theta) = \lambda \qquad \textbf{Ecuación 2.5}$$

Donde d es distancia del punto de dispersión correspondiente a la familia [hkl] al centro del patrón, d_{hkl} es distancia interplanar de la familia [hkl], λ es longitud de onda utilizada y D la distancia muestra – detector (obtenida a través de la medición de patrones[56]).

2.4.2.1 Equipamiento y preparación de las muestras

Los patrones de dispersión se obtuvieron en la línea SAXS2 del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, SP, Brasil. Se utilizó una λ = 1,488 Å y el detector (cámara CCD) se colocó a una distancia D = 807,8 mm de la muestra. Algunas de las mediciones de GISAXS se llevaron a cabo en la línea XDR2 en el LNLS. Se utilizó un haz incidente de λ = 1,608 Å y un detector Pilatus. El valor exacto de D se obtuvo midiendo del diagrama de dispersión de un patrón de distancias interplanares conocidas (behenato de plata, d_{100} = 58,38 Å).

Se realizaron dos tipos de determinaciones: (i) PDMTs tratadas a la temperatura final y (ii) películas depositadas *in-situ* para estudiar su evolución en cada etapa del tratamiento.

2.4.2.2 Resultados y discusión

Se obtuvieron patrones de dispersión para las películas sintetizadas en esta tesis. Los mismos se muestran en la Figura 2.25; la Figura 2.26 y la Figura 2.27.

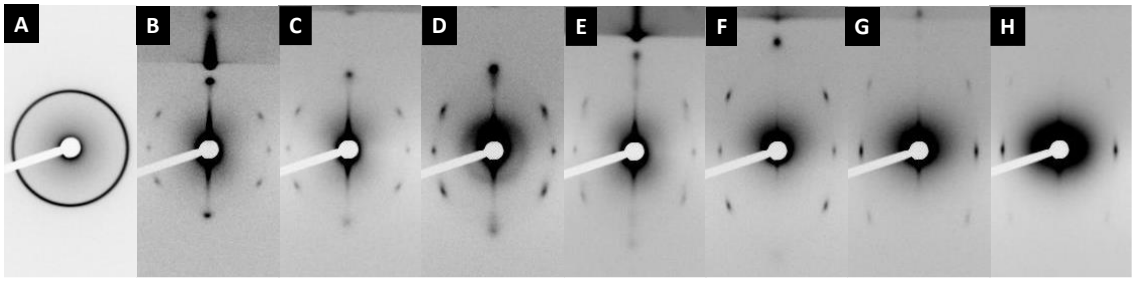


Figura 2.25. SAXS-2D de TB depositado sobre vidrio en distintas etapas del tratamiento: (A) fresco, obtenido con incidencia normal; y (B) fresco, (C) 50 % HR, (D) 60 °C, (E) 130 °C, (F) 200 °C, (G) 350 °C, (H) 400 °C obtenidos con un ángulo de incidencia de 4°.

En la Figura 2.25 se pueden observar los patrones de dispersión obtenidos para películas de TB depositadas sobre vidrio desde el momento del depósito ("fresco") y en las distintas etapas del tratamiento térmico, hasta alcanzar la máxima temperatura utilizada. Los patrones registrados correspondieron a la estructura $Im\bar{3}m$ lo cual está en concordancia con los resultados arrojados por las microscopías electrónicas y a lo esperado de acuerdo a bibliografía, para todo el rango de temperaturas estudiado. En las tres películas, el patrón está circunscripto sobre un óvalo lo que refleja la deformación de las películas en el eje z, que se incrementa al aumentar la temperatura de tratamiento. Este fenómeno viene acompañado de una disminución en la intensidad de los puntos de dispersión en el eje z. Esto indica que el orden de los poros se pierde parcialmente en la dirección perpendicular al sustrato, un comportamiento que ya fue observado previamente.[1; 15; 59] A su vez, se verificó la conservación de las distancias interporo en el plano xy, como así también su poliorientación en el mismo.

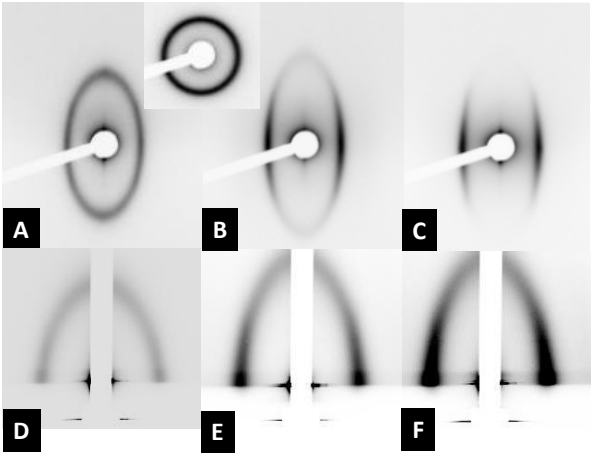


Figura 2.26.Patrones de dispersión (SAXS-2D, GISAXS) de TF depositado sobre vidrio y sobre ITO, respectivamente, tratado a 200 °C (A, D), 350 °C (B, E) y 400 °C (C, F), obtenidos por incidencia a bajo ángulo o rasante. Patrón de dispersión obtenido por incidencia normal a la película tratada a 200 °C (*inset*), es equivalente para las tres temperaturas.

Los patrones de obtenidos para el sistema TF, tanto por SAXS-2D como por GISAXS (Figura 2.26), se distinguieron por una elipse completa con puntos reforzados coincidentes con un patrón típico de una estructura cúbica $Im\bar{3}m$. La presencia de una elipse demuestra que el grado de orden obtenido es de menor alcance que para el caso del de TB, tal como se observa en las imágenes obtenidas por TEM y SEM. Análogamente al caso de TB, los patrones sufrieron deformación en el eje z como consecuencia de la contracción de la película. Además, para este sistema se verificó que los patrones obtenidos por GISAXS fueron equivalentes a los obtenidos por SAXS-2D como se evidencia en la Figura 2.25. Es decir que las estructuras porosas sobre ITO y sobre vidrio son equivalentes. Nuevamente, se verifica la conservación de las distancias interporo en el plano xy, como así también su poliorientación en ese plano.

A partir de la distribución de los puntos en los patrones de dispersión, se calcularon las distancias entre planos de poros para cada sistema. Los valores obtenidos se reúnen en la Tabla 2.5

Tabla 2.5. Distancias interplanares de los arreglos porosos calculadas a partir de los patrones SAXS-2D para las distintas etapas de obtención de las PDMT.

	TB		TF	
Etapa	d_{110} (nm)	d_{-110} (nm)	d_{110} (nm)	d_{-110} (nm)
Fresco	5,3 ± 0,2	6,0 ± 0,2	--	--
50 % HR	4,9 ± 0,2	6,0 ± 0,2	--	--
60 °C	4,4 ± 0,2	6,1 ± 0,2	--	--
130 °C	3,8 ± 0,2	6,0 ± 0,2	--	--
200 °C	3,5 ± 0,2	6,3 ± ,02	6,9 ± 0,3	13,3 ± 0,3
350 °C	3,1 ± 0,2	6,4 ± 0,2	5,5 ± 0,3	13,1 ± 0,3
400 °C	2,9 ± 0,2	6,3 ± 0,2	5,0 ± 0,3	12,8 ± 0,3

Las distancias interporo d_{-110} obtenidas desde los patrones de dispersión (Tabla 2.5) coinciden con las distancias medidas en las micrografías electrónicas de la Figura 2.19 y la Figura 2.20 pues corresponden a la distribución de poros en el plano paralelo a la superficie de las películas. Se confirmó que éstas permanecieron invariables al aumentar la temperatura mientras que la distancia d_{110} disminuyó. Esta evolución se analiza en más detalle en la Sección 2.4.4.

En la Figura 2.27 se encuentran los patrones de dispersión obtenidos mediante GISAXS para el sistema TP depositado sobre ITO.

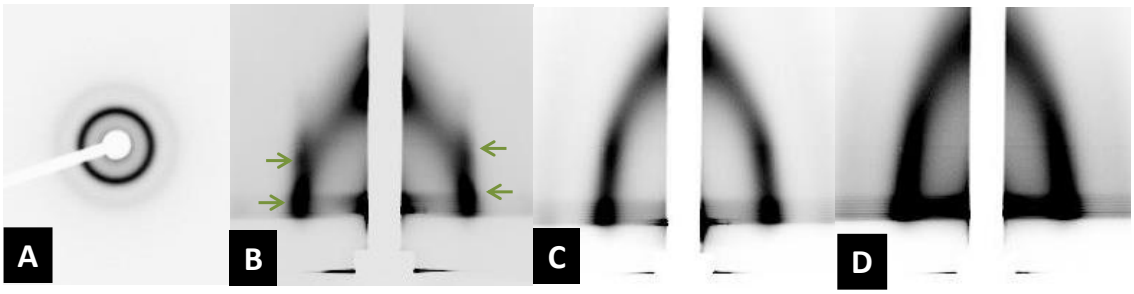


Figura 2.27. SAXS-2D de TP depositado sobre vidrio incidiendo a 90° (A), y GISAXS de TP depositado sobre ITO tratado a 200 °C (B), 350 °C (C) y 400 °C (D).

Como se mencionó anteriormente, el sistema TP es notoriamente distinto a TB y TF en cuanto a imágenes SEM y TEM. Esta diferencia se vio reflejada en los patrones de dispersión obtenidos por GISAXS. La interpretación del diagrama de GISAXS se basó en el trabajo de Tate *et al.*[50] (Figura 2.28) y en evidencias de esta estructura reportadas en bibliografía.[7-8; 10]

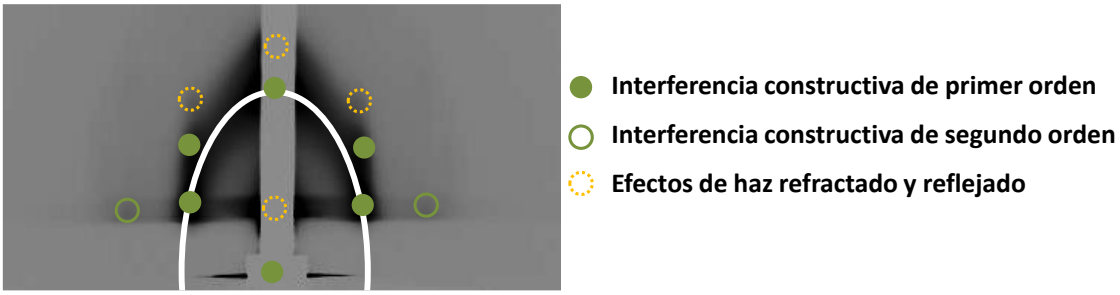


Figura 2.28. Interpretación de patrón de dispersión obtenido para TP sobre ITO mediante GISAXS. Se tuvieron en cuenta resultados de la referencia de Tate *et al.*[50] para la estructura $\boldsymbol{Fm\bar{3}m}$ con el plano de poros (111) paralelo al sustrato y contraída en el eje z.

La similitud entre los el patrón obtenido en esta tesis y el reportado por Tate permitió identificar el arreglo poroso del sistema TP como una estructura $Fm\bar{3}m$ con el plano de poros (111) paralelo al sustrato, contraída en el eje z.

2.4.3 Porosidad y tamaño de poros

La elipsometría es una técnica de caracterización no destructiva que se basa en la medición de los cambios en la polarización de la luz incidente al reflejarse en una superficie plana formada por una o varias capas de espesor micro o sub-micrométrico sobre un sustrato. El análisis de las mediciones elipsométricas arroja las constantes ópticas del material como así también su

espesor. La porosimetría elipsométrica ambiental (PEA) permite obtener curvas de adsorción-desorción de agua.[60] El proceso de medición consiste en realizar una elipsometría para cada punto de humedad relativa a partir de los cuales se construye la curva, aquí llamada isoterma. A partir del análisis de las isotermas es posible obtener información sobre la morfología de los sistemas porosos, en cuanto a la porosidad y distribución de tamaño de poros y cuellos.

2.4.3.1 Equipamiento y preparación de las muestras

Las mediciones se realizaron en un elipsómetro espectroscópico SOPRA GES5A (GQ, CAC, CNEA). Para obtener las isotermas de adsorción de agua se registraron los cambios de los parámetros elipsométricos Ψ y Δ [61] variando la presión de vapor (P/P^0) de agua.[60]

Todas las muestras fueron lavadas con etanol absoluto y secadas antes de las mediciones. Las muestras se colocaron sobre una platina y se cubrieron con una cámara dentro de la cual fue posible regular la humedad relativa. La presión de vapor se controló con un flujo continuo de mezclas nitrógeno (o aire seco) y vapor de agua a 5 L min^{-1} aplicado sobre la muestra. El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio a cada valor de presión parcial fue de entre veinte y treinta segundos, y los tiempos de adquisición variaron entre 5 y 10 s, dependiendo de la señal obtenida. Se aplicó una configuración *micro-spot* mediante la cual es posible reducir el área de medición a una región de aproximadamente 1 mm^2. En la Figura 2.29 se muestra una fotografía del equipo utilizado en esta tesis.

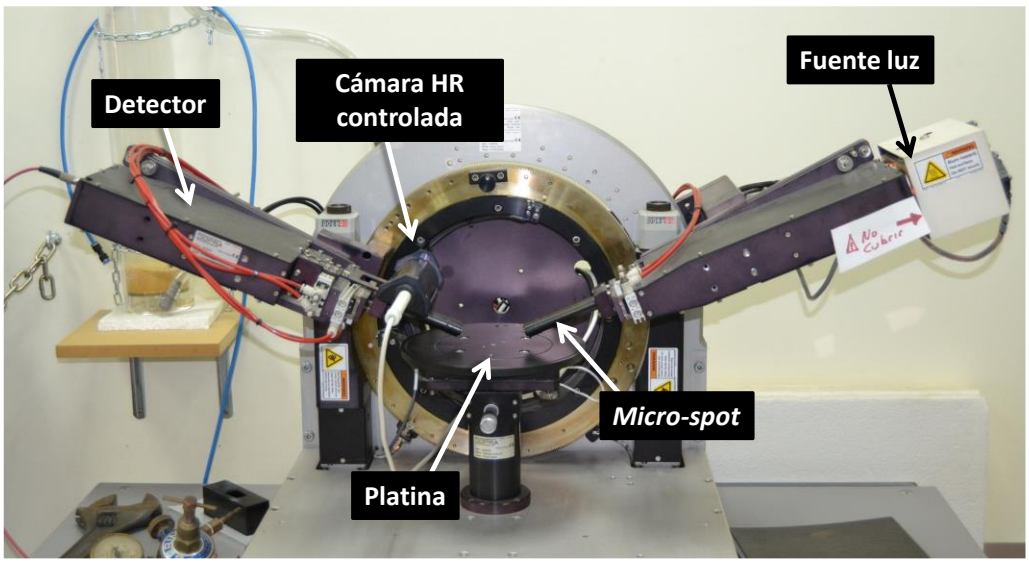


Figura 2.29. Fotografía del equipo de porosimetría elipsométrica ambiental utilizado en esta tesis.

Para la utilización de esta técnica, se empleó como dato externo el ángulo de contacto (AC) con agua, el cual fue medido con un equipo Ramé-Hart modelo 290 (GQ, CAC, CNEA) utilizando agua E-pure. Todos los datos experimentales obtenidos fueron ajustados con el programa Winelli II. Para el caso de determinación de espesores, fue necesario usar un valor de espesor como semilla para el ajuste, para lo cual se tuvieron en cuenta resultados previos del grupo[8-10; 19; 62-63] y determinaciones mediante SEM. Para las películas depositadas sobre vidrio, el ajuste de las mediciones se llevó a cabo considerando un sustrato *bulk* del vidrio utilizado, la película de TiO_2 mesoporoso y aire. Para las películas depositadas sobre ITO, el ajuste comprendió un sustrato *bulk* de vidrio, la película de SiO_2, la película de ITO, la película de TiO_2 mesoporoso y aire. Tanto la película de SiO_2 como la de ITO forman parte del sustrato tal cual fue adquirido. El fabricante informa los siguientes rangos de espesores: 20-30 nm para SiO_2 y 120-160 nm para ITO.[64]

Para obtener la porosidad y el tamaño de poros y cuellos, se midió la variación del índice de refracción en función de la presión relativa del agua durante el experimento de adsorción-desorción, lo que da lugar a una isoterma. El volumen de agua adsorbido dentro de los poros se determinó a partir de dicha variación utilizando la aproximación de medio efectivo descripta por Lorentz-Lorentz,[61] en la que se considera al sistema como una combinación de aire, óxido y agua.[60; 63]

Las isotermas de adsorción-desorción pueden presentar determinados comportamientos, los cuales se encuentran clasificados según la IUPAC.[65] En el caso de los materiales mesoporosos sintetizados en esta tesis, los comportamientos esperados corresponden a una isoterma tipo IV que se obtiene por la ocurrencia de condensación capilar del adsorbente dentro de los mesoporos. Esto se debe a que las reducidas dimensiones de las cavidades desacoplan los procesos de adsorción y desorción en un cierto rango de presiones relativas.[66] En el contexto de este tipo de materiales, los ciclos de histéresis esperados son tipo H1 o H2. El primero se asigna a sistemas de poros independientes con uniformidad de tamaño, e incluso a poros cilíndricos aislados. El segundo, a la coexistencia de poros y cuellos de menor tamaño que los comunican.[65]

Los tamaños de poro y cuello se calcularon a partir de las ramas de adsorción y desorción, respectivamente, de la isoterma utilizando la ecuación de Kelvin.[60; 63] Cabe destacar que este modelo supone poros esféricos o esferoidales que no se cumple estrictamente en las películas con mayor grado de contracción.[60]

2.4.3.2 Resultados y discusión

El conjunto de películas aquí estudiadas, fueron caracterizadas mediante PEA. Las isotermas de adsorción-desorción de agua obtenidas se muestran en la Figura 2.30 y en la Figura 2.31.

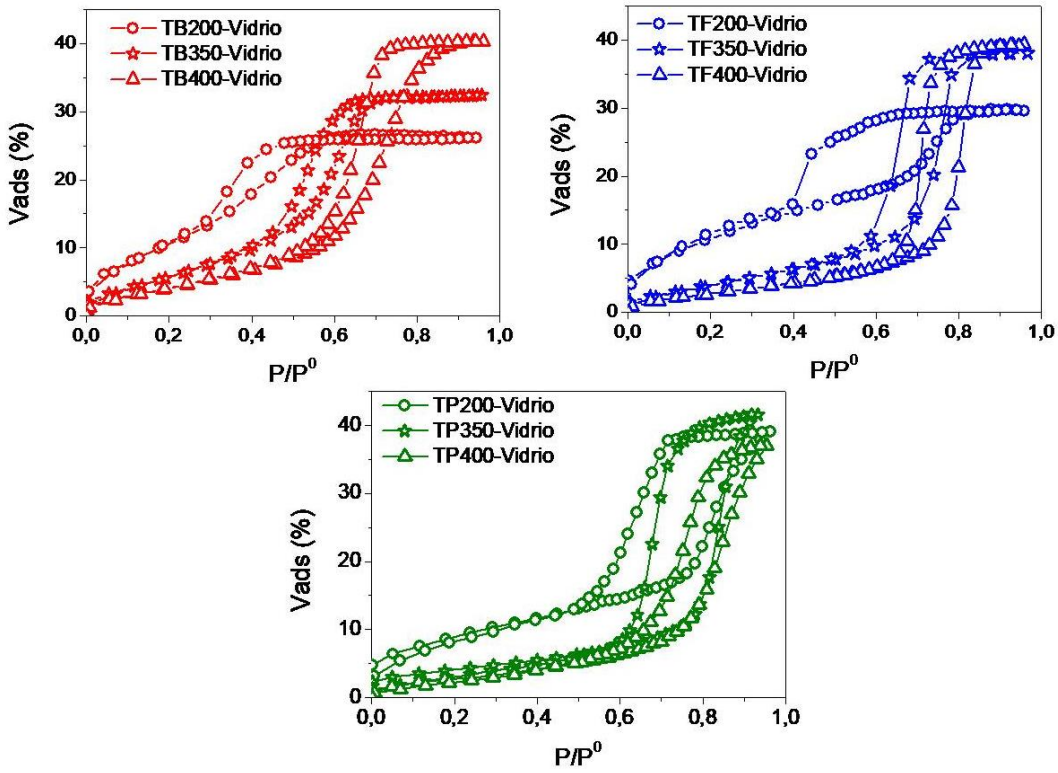


Figura 2.30. Isotermas de adsorción-desorción de agua para los sistemas TB, TF y TP depositados sobre vidrio tratados a 200; 350 y 400 °C.

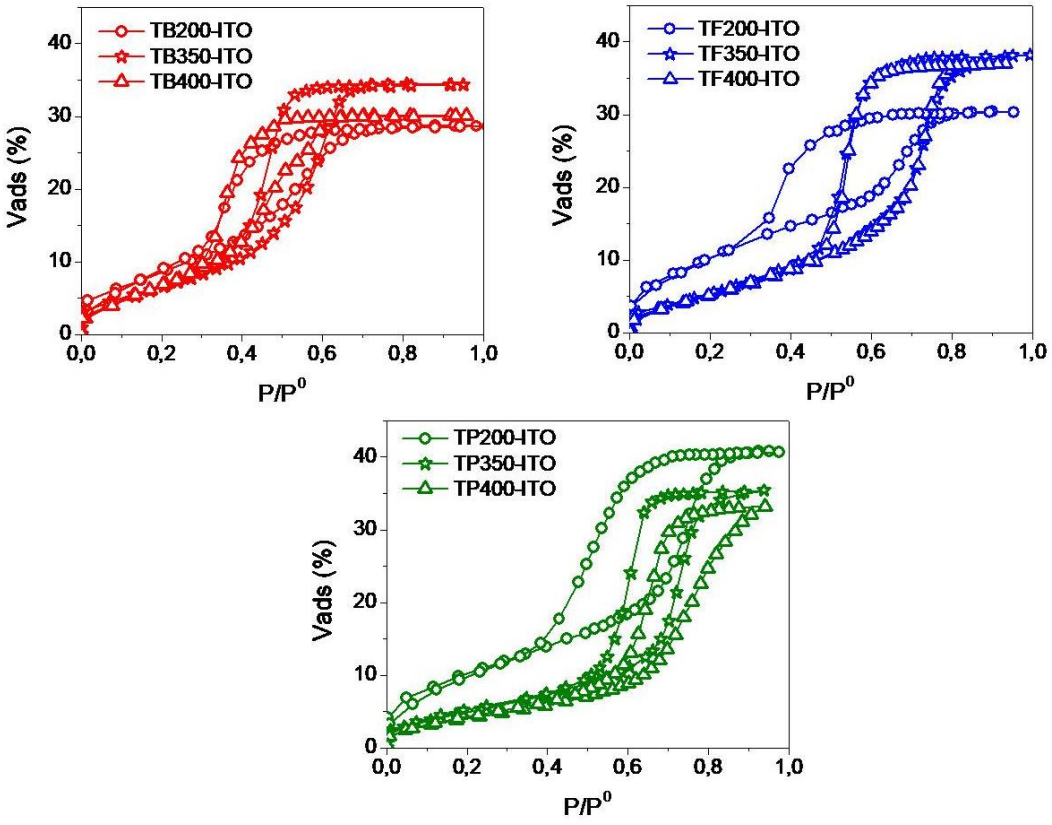


Figura 2.31. Isotermas de adsorción-desorción de agua para los sistemas TB, TF y TP depositados sobre ITO tratados a 200; 350 y 400 °C.

Las determinaciones mediante PEA demostraron que todos los sistemas presentaron un volumen poroso accesible comprendido entre el 30 y 40 % (Figura 2.30 y Figura 2.31). Para todas las películas, se obtuvo un ciclo de histéresis compatible con isotermas tipo IV, que está relacionado con la condensación capilar en mesoporos.[67-68] A medida que aumentó la temperatura de tratamiento, los ciclos de histéresis obtenidos cambiaron gradualmente desde tipo H2 (que indica la presencia de poros conectados por aperturas más pequeñas, o estructura de poros tipo "cuello de botella") hacia H1 (geometría de poros cilíndricos);[68] esta variación en la forma de la isoterma fue previamente asociada con la generación de una estructura más contraída usualmente llamada *grid-like* en la literatura para sistemas equivalentes a TB y TF.[59; 69] Esta evolución es más marcada en las PDMTs depositadas sobre vidrio en comparación con las depositadas sobre ITO. Para el sistema TP, las isotermas de adsorción-desorción presentaron histéresis tipo H1 para las tres temperaturas finales.[10] Esto sugiere la formación de una estructura similar a la *grid-like* recién mencionada, que puede dar lugar a una conectividad más eficiente entre poros consecutivos. Esto es una consecuencia directa del grado y tipo de ordenamiento de los mismos. A partir de la posición de las ramas de adsorción y desorción de las isotermas, asumiendo válido el modelo de Kelvin, fue posible estimarlos tamaños de poros y cuellos, como distribuciones de tamaño como. A modo de ejemplo, en la Figura 2.32 se muestran las curvas de distribución de diámetros de cuellos y poros para el sistema TB depositado sobre vidrio.

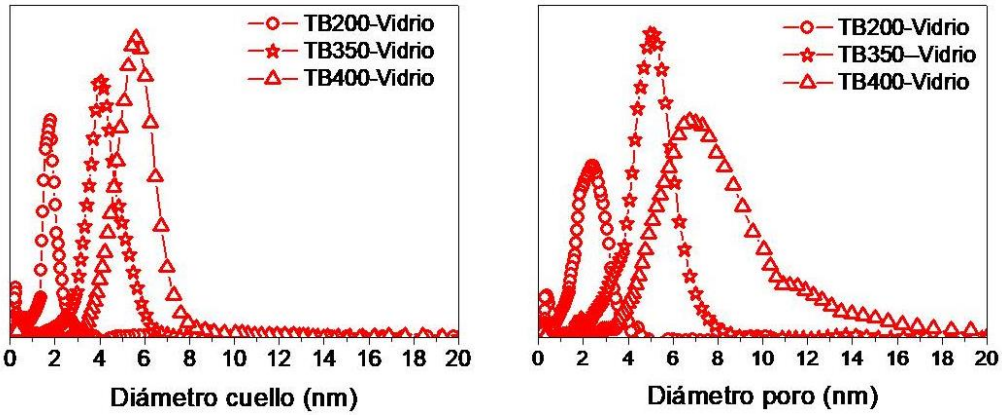


Figura 2.32. Distribución de tamaño de poros para películas del sistema TB depositadas sobre vidrio.

Teniendo en cuenta todas las isotermas, se puede notar que tanto la condensación capilar como la desorción se produjeron a mayores presiones de vapor relativas en el orden "200 °C"< "350 °C" < "400 °C", lo cual se asocia a un orden creciente de tamaño de poros y cuellos, respectivamente.

También fue posible obtener los valores de espesor (e) y de índice efectivo (*n* a 633 nm) y de la pared de TiO_2 (n pared a 633nm) a partir de las medidas elipsométricas realizadas en condiciones ambientes y a RH = 0%. Todos los parámetros estructurales calculados a partir de las isotermas se reúnen en la Tabla 2.6 y la Tabla 2.7.

Tabla 2.6. Resultados PEA para películas depositadas sobre vidrio.* Los tamaños de poros y cuellos están referidos como la "posición del máximo de la curva de distribución"±"ancho a media altura/2". **Estas PDMT fueron depositadas a una velocidad de 1 mm s^{-1}.

Sistema	e (nm)	VP (%)	D cuello (nm)*	D poro (nm)*	n (0% HR)	n pared	AC (°)
TB200-Vi	145	26	1,8 ± 0,2	2,2 ± 0,8	1,65	1,90	50 ± 2
TB350-Vi	113	32	4,0 ± 0,8	5,0 ± 0,8	1,66	2,00	10 ± 2
TB400-Vi	112	40	5 ± 1	7 ± 2	1,61	2,06	26 ± 2
TF200-Vi	193	30	2,1 ± 0,2	6 ± 2	1,60	1,87	41 ± 2
TF350-Vi	161	38	5,8 ± 0,8	9 ± 1	1,55	2,07	15 ± 2
TF400-Vi	144	39	7 ± 1	11 ± 2	1,59	2,00	16 ± 2
TP200-Vi**	81	39	3,4 ± 0,8	8 ± 2	1,47	1,80	56 ± 2
TP350-Vi**	88	42	4,8 ± 0,6	10 ± 2	1,49	1,87	46 ± 2
TP400-Vi**	98	37	7 ± 2	10 ± 4	1,55	1,89	40 ± 2

Tabla 2.7. Resultados PEA para películas depositadas sobre ITO. *Los tamaños de poros y cuellos están referidos como la "posición del máximo de la curva de distribución"±"ancho a media altura/2".

Sistema	e (nm)	VP (%)	D cuello (nm)*	D poro (nm)*	n (0% HR)	n pared	AC (°)
TB200-ITO	154	29	1,8 ± 0,4	3,4 ± 0,8	1,63	1,90	49 ± 2
TB350-ITO	137	34	2,8 ± 0,4	4,2 ± 0,8	1,63	1,98	38 ± 2
TB400-ITO	147	30	2,6 ± 0,2	3,6 ± 0,6	1,64	1,93	51 ± 2
TF200-ITO	210	30	2,2 ± 0,2	6 ± 1	1,64	1,79	35 ± 2
TF350-ITO	194	39	3,4 ± 0,4	6 ± 1	1,58	1,99	39 ± 2
TF400-ITO	193	37	3,4 ±0,4	6 ± 1	1,58	1,95	39 ± 2
TP200-ITO	132	41	3,0 ± 0,8	6 ± 1	1,62	2,08	47 ± 2
TP350-ITO	112	35	4,2 ± 0,6	6 ± 1	1,65	2,03	40 ± 2
TP400-ITO	100	33	5 ± 1	8 ± 2	1,70	2,07	37 ± 2

Comparando ambas tablas se puede señalar que los espesores obtenidos están incluidos en el rango 80-210 nm y que, dentro de cada sistema, el espesor disminuye al aumentar la temperatura de tratamiento. Este proceso está relacionado con la contracción uniaxial que sufren estos materiales cuando aumenta el grado de condensación de la matriz de TiO_2.[1] Un análisis más detallado se desarrollará en la Sección 2.4.4.

Por otro lado, es interesante analizar la dependencia de los valores de diámetro de poros y cuellos obtenidos para cada sistema. La tendencia general es un aumento de los mismos conforme aumentó la temperatura de tratamiento, independientemente del sustrato. Además, se cumplió que, al igual que lo obtenido por las otras técnicas, $D_{poro}(TB) < D_{poro}(TF) < D_{poro}(TP)$. Por otro lado, los resultados obtenidos sugieren que el tamaño de los cuellos aumentó más marcadamente que el de los poros. Así, en un análisis general, la relación Dcuello/Dporo pasó de valer entre 0,4-0,5 a 0,6-0,7. No obstante, cuando el sustrato fue vidrio, los valores de diámetro

de poros y cuellos de las muestras tratadas a mayor temperatura fueron mayores que los obtenidos cuando el sustrato fue ITO. La discrepancia entre los resultados obtenidos puede deberse a que, a mayores temperaturas, la deformación de los poros es tal que la aproximación utilizada deja de ser válida. En particular, podría interpretarse que al fusionarse poros consecutivos como consecuencia de la contracción de la película, se comportan como un poro más grande. En el caso de las películas depositadas sobre ITO, el menor grado de ordenamiento poroso no permite una conectividad de poros tan eficiente, comportándose mayoritariamente como poros individuales conectados por cuellos más pequeños. En esta situación, el modelo utilizado seguiría siendo válido.

2.4.4 Contracción del espesor en función de la temperatura para sistemas $Im\bar{3}m$

Utilizando los valores de distancias interplanares mostrados en la Tabla 2.5, se calculó el grado de contracción de las películas para cada temperatura de tratamiento térmico según la Ecuación 2.10.

$$Contracción\ (\%) = \left(1 - \frac{d_{110}}{d_{-110}}\right).100 \qquad \textbf{Ecuación 2.10}$$

También se calculó la contracción considerando el cambio de espesor al aumentar la temperatura, referido al espesor de una película recién depositada sobre el sustrato. En este caso, se utilizó la Ecuación 2.11.

$$Contracción\ (\%) = \left(1 - \frac{e_T}{e_0}\right).100 \qquad \textbf{Ecuación 2.11}$$

Dondee_T es el espesor de la película luego del tratamiento a la temperatura T, y e_0 es el espesor de la misma unos segundos después del depósito.

Los resultados de contracción obtenidos para los sistemas TB y TF se presentan en la Figura 2.33.

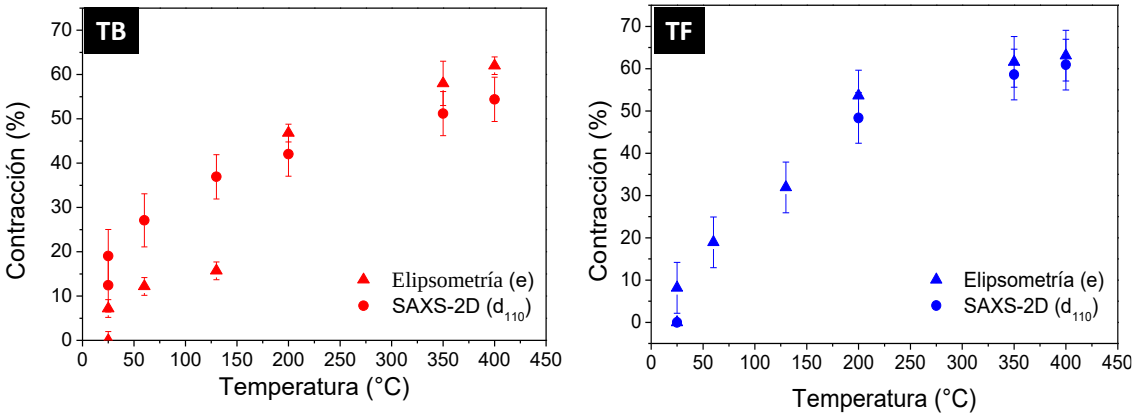


Figura 2.33. Contracción en función de la temperatura para PDMT moldeadas con Brij 58 (TB) y F127 (TF).

Como se muestra en la Figura 2.33, la contracción de las películas de TF y TB alcanzó hasta un valor del 60% cuando las películas fueron tratadas a 400 °C. Valores de contracción similares fueron obtenidos por diferentes autores mediante SAXS-2D para estos sistemas.[1; 3; 59] No obstante, no se encontraron estudios que indiquen la comparación directa entre el cambio del espesor de la película y las distancias interplanares. A fin de encontrar dicha relación, en esta tesis se comparó la contracción de PDMTs determinada mediante Elipsometría (cambio de espesor) y SAXS-2D (cambio de distancia interplanar). Se puede apreciar la similitud de los comportamientos mostrados en los gráficos de la Figura 2.33. A partir de los resultados obtenidos se demostró que las películas se contrajeron macroscópicamente (mediciones elipsométricas) y microscópicamente (resultados de SAXS-2D) de la misma manera. Además, estos resultados sugieren que el efecto del tratamiento térmico sobre la contracción de la estructura es independiente del tamaño de poro del material. Por lo tanto, es posible afirmar que toda la variación del espesor estuvo relacionada con la deformación de la estructura de poros $Im\bar{3}m$ en la dirección perpendicular al sustrato a escala mesoscópica, es decir que la contracción ocurrió de manera homogénea a lo largo del espesor para los dos sistemas.

2.5 DXRL como método de síntesis a temperatura ambiente

Gracias a la experiencia acumulada durante las últimas dos décadas, el campo de las PDMTs busca su integración en dispositivos con diferentes aplicaciones: catalizadores, sensores, adsorbentes, componentes electrónicos, sistemas de micro y nanofluídica, etc.[70-72] Para ello es necesario el trabajo interdisciplinario que involucre tanto técnicas de microfabricación como de caracterización. En los últimos años, la litografía de rayos X de alta energía está adquiriendo importancia como técnica para la microfabricación de PDMTs debido a que permite, en un único paso, consolidar la estructura del óxido, eliminar el molde que da lugar a los poros y generar patrones con alta relación de aspecto en escala macroscópica.[16] Esta tesis muestra por primera

vez la respuesta a RX de alta energía de películas de TB; también se complementan los resultados de bibliografía en cuanto a la aplicación de esta técnica en sistemas TF. A su vez, se presentan una vasta lista de reveladores ensayados para distintas condiciones de irradiación de dichos sistemas.

2.5.1 Introducción: DXRL combinado con PDMT

La litografía de rayos X es un proceso de manufactura mediante el cual un material es expuesto a radiación de RX a través de una máscara con un patrón. En determinados materiales, la exposición a los RX ayuda a consolidarlo. En esos casos, la zona no expuesta puede disolverse mediante el uso de un revelador, sin dañar la zona irradiada, transfiriéndose el patrón de la máscara a la muestra. Si la energía de los RX incidentes es alta (pico de la distribución del rango de energía de aproximadamente 8 keV) se habla de litografía de RX de alta energía (DXRL por su sigla del inglés *Deep X-Ray Lithography*). La DXRL se ha utilizado para fabricar microcomponentes directamente desde plásticos, PMMA y resinas de epóxido SU-8, o desde metales y cerámicos.[16] Más recientemente, comenzó a estudiarse un nuevo campo de aplicación de la DXRL que involucra películas obtenidas mediante procesos sol-gel.[73] En la Figura 2.34 se muestra un esquema de la transferencia y revelado de un patrón sobre película mediante DXRL.

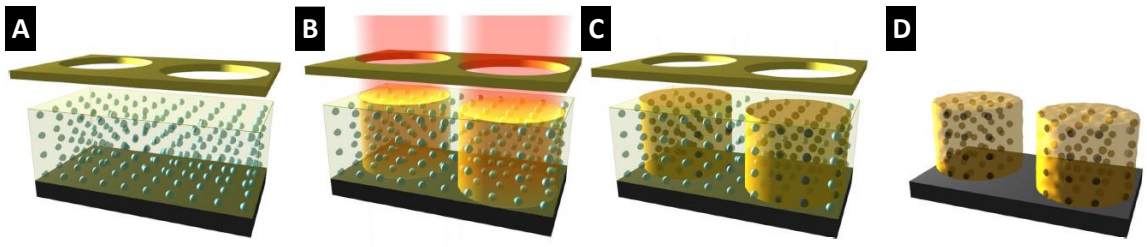


Figura 2.34. Microfabricación de películas mesoporosas. Las películas frescas (A) son expuestas a los RX de alta energía a través de una máscara litográfica (B). La exposición causa la densificación de la matriz inorgánica y la degradación del molde de los poros (C). Luego del revelado, solo las partes expuestas permanecen sobre el sustrato, mientras que la parte no irradiada es disuelta selectivamente (D). Adaptado de la referencia [73].

El empleo de esta técnica en sistemas sintetizados mediante reacciones sol-gel es reciente por lo que poco se conoce sobre su alcance y las propiedades finales de los materiales que se obtienen con ella. Se plantea que el efecto de los RX de alta energía sobre la película fresca genera radicales libres que promueven la densificación de la matriz inorgánica mediante la condensación de especies $M_x(OH)_y$.[74] Los radicales libres $H\cdot$ y $OH\cdot$ se forman por la disociación de moléculas de agua, presentes en la película, expuestas a la radiación ionizante.[75-76] A su vez, la parte orgánica de la película (es decir, los surfactantes usados como moldes) también es

afectada por los RX, degradándose.[77] Como resultado del tratamiento se obtiene, entonces, un óxido mesoporoso.[73]

Hasta el momento, se han realizado algunas pruebas exitosas para obtener patrones sobre PDM de SiO_2[71; 78-79] y TiO_2[17], y en menor medida sobre otros óxidos.[76] En el caso particular del TiO_2 puro mesoporoso, se ha reportado un caso de microfabricación mediante DXRL en que se el molde de poros utilizado fue un copolímero polybutadiene-b-polyethyleneoxide;[17] y otro en el que el molde fue Pluronic F127.[77] Otros trabajos publicados muestran la transferencia de patrones mediante DXRL para sistemas de óxidos mixtos $(TiO_2)_{0,9}$-$(SiO_2)_{0,1}$ o híbridos TiO_2-grafeno.[80-81] No obstante, todavía no se han reportado estudios sistemáticos que permitan conocer su reproducibilidad ni la correlación de sus propiedades con las variables involucradas. Además, en los trabajos citados, luego de la exposición a los RX y posterior revelado, las películas son sometidas a un tratamiento térmico entre 350 y 450 °C. Dado que una de las características destacables de la DXRL es el trabajo a temperatura ambiente, resulta interesante conocer la posibilidad de utilizar estos materiales omitiendo el paso del tratamiento térmico final, de manera de que sea posible la utilización de sustratos sensibles a la temperatura. Para ello es necesario estudiar y comprender las propiedades de PDMTs luego de ser irradiadas con RX de alta energía y expuestas a diferentes reveladores.

Esta tesis propone estudiar el efecto de la dosis de RX de alta energía aplicada sobre la consolidación del TiO_2 moldeado con F127 y Brij 58; en particular: la degradación de los surfactantes usados como moldes, la evolución de la estructura de poros y la estabilidad química y mecánica de las películas resultantes. A su vez, se busca estudiar la posibilidad de obtener PDMTs microfabricadas mediante DXRL, evaluando distintas condiciones de revelado en función de la dosis aplicada.

2.5.2 Equipamiento y preparación de las muestras

A fin de conocer el efecto de cada dosis PDMTs irradiadas con RX de alta energía, las mismas fueron caracterizadas mediantes diversas técnicas, como se detalla a continuación. La obtención y caracterización de las muestras se realizó en colaboración con el Mg. Diego F. Lionello y los Dres. M. Cecilia Fuertes, Paula C. Angelomé, Benedetta Marmiroli y Heinz Amenitsch.

Las películas fueron depositadas sobre sustratos de silicio mediante *spin-coating* y sometidas inmediatamente a la dosis deseada. Se irradiaron películas frescas de los sistemas TB y TF con RX de alta energía en la línea de DXRL del sincrotrón Elettra (Trieste, Italia). También se trabajó sobre el sistema de SiO_2 moldeado con Brij 58.[82-84] En esta tesis, este sistema tiene la función de ejemplificar algunas etapas fundamentales para comprender el proceso de litografía aquí estudiado.

Para efectuar la irradiación, las muestras fueron soportadas en una platina de acero inoxidable capaz de moverse para exponer al haz homogéneamente a lo largo de áreas más extendidas (mm^2 – cm^2) que el haz. En la Figura 2.35 se muestra una fotografía del arreglo experimental.

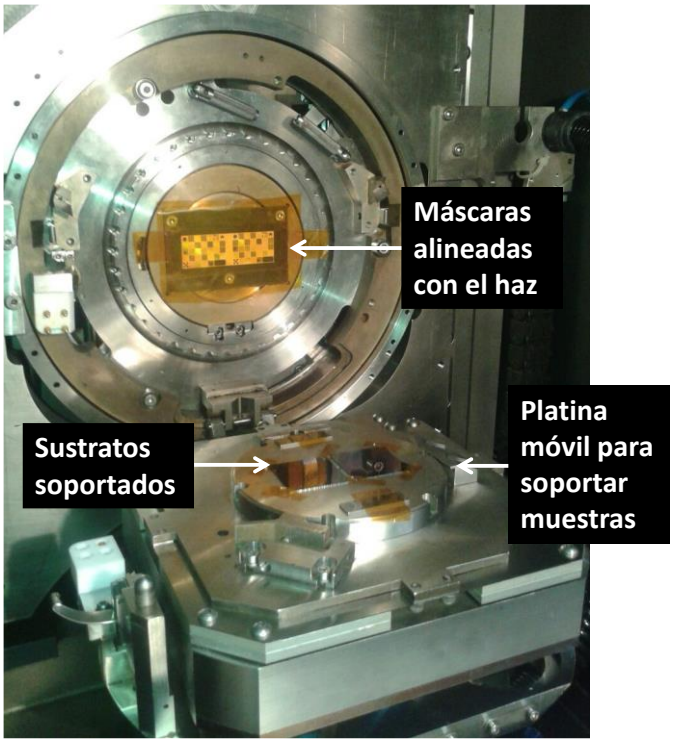


Figura 2.35. Fotografía del arreglo experimental utilizado en la línea DXRL en el sincrotrón Elettra.

Las dosis aplicadas fueron: 34; 68; 136; 272; 544; 1088 y 2176 J cm^{-2}, según se indica en cada muestra. La variación de la dosis se logró cambiando el tiempo de exposición desde 14 a 880 s. Las condiciones de operación del haz de Elettra fueron E = 2 GeV y corriente = 300 mA. En algunos casos se utilizó una máscara absorbente de RX para generar patrones micrométricos (de distintas formas, tamaños y geometrías) en la película, fabricada con Ti y Au. Las zonas no expuestas a los RX no sufren el proceso de consolidación y, por lo tanto, pueden ser disueltas para generar patrones. Se estudiaron distintas opciones de revelado para cada caso.

Las muestras expuestas en presencia de máscaras se analizaron con un microscopio óptico Leica MZ 125 equipado con una cámara Dino-Lite (línea DXRL, Elettra). Las imágenes fueron procesadas con el programa DinoCapture 2.0.

Las mediciones de FTIR y las imágenes TEM y SEM se obtuvieron de manera análoga a la descripta en las secciones 2.3 y 2.4, pero en este caso el soporte de las muestras fue silicio.

Los patrones de GISAXS se obtuvieron en la línea austríaca SAXS del sincrotrón Elettra usando un haz de rayos X de 1,54 Å (8 keV). Las muestras se ubicaron a 82,88 cm del detector Pilatus 1M. La distancia al detector fue calibrada con behenato de plata como patrón de referencia.

Para determinar el grado de cristalinidad del TiO_2 obtenido por irradiación con RX de alta energía se aplicó la técnica de difracción de rayos X (XRD). Los difractogramas se registraron en un difractómetro Panalytical Empyrean, usando radiación Cu Kα radiación (1,54 Å), un ángulo de incidencia respecto a la muestra de 1°, una ranura de divergencia de 0,38 mm y una máscara de 15 mm. Un monocromador fue posicionado entre la muestra y el detector. Los difractogramas fueron medidos de 2θ = 22,5° a 28° con un paso de 0,025° y 5 s de adquisición por paso. El rango seleccionado corresponde a la señal de los planos (101) de la fase cristalina anatasa, que es el único pico de difracción que puede observarse con claridad para las PDMTs.

2.5.3 Resultados y discusión

2.5.3.1 Efecto de la dosis de rayos X

En busca de comprender los efectos de la dosis recibida por las películas frescas, se llevó a cabo un estudio del efecto de la dosis sobre diversas características de los sistemas TF y TB, explorando el rango de dosis 34 - 2176 J cm^{-2}. En la fotografía de la Figura 2.36, se pueden observar fotografías de las películas de TB y TF depositadas sobre Si en función de la dosis de irradiación.

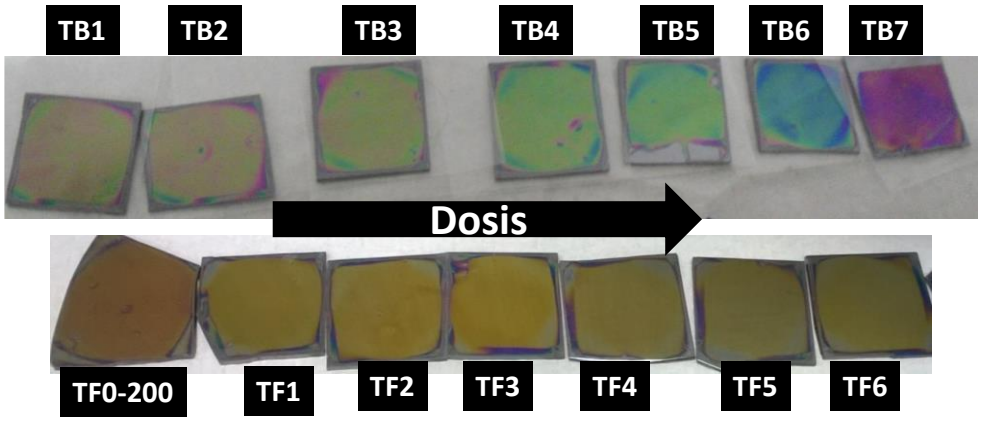


Figura 2.36. Fotografía de las películas de los sistemas TB y TF depositadas sobre Si. Se pueden apreciar los cambios en su apariencia en función de la dosis de irradiación ((0) sin irradiar y tratado a 200 °C, (1) 34, (2) 68 (3) 136, (4) 272, (5) 544, (6) 1088 y (7) 2176 J cm^{-2}). El tamaño de cada sustrato es 2 x 2 cm.

Las películas de TB presentaron distinta coloración por interferencia con la luz visible a medida que se aumentó la dosis de irradiación. Estas variaciones son atribuidas a la disminución del espesor (mayor contracción) de las películas como consecuencia de la condensación del precursor inorgánico y la degradación del surfactante, como se analiza más adelante.

Por su parte, para las películas de TF no se evidenció un cambio de coloración apreciable. Teniendo en cuenta el comportamiento del sistema TB, se plantean dos hipótesis: o bien para el rango de dosis estudiado la contracción de las películas de TF es poco marcada, o bien se alcanza la contracción máxima desde las dosis más bajas de irradiación. En la Sección 2.4.4 de esta tesis se demostró que el espesor varía uniformemente conforme disminuye la distancia interplanar de poros paralela al sustrato. Por lo tanto, una forma de esclarecer la causa de la variación o falta de variación de color de las películas irradiadas consistió en estimar el grado de contracción mediante GISAXS. Este estudio reforzó la segunda hipótesis, como se detalla en la Sección 2.5.3.3.

Por otro lado, una primera inspección indicó que las dosis aplicadas no son suficientes para otorgarle estabilidad mecánica a las películas de TB pues las mismas se dañaron al exponerlas a agua o etanol, acentuándose este daño para dosis más bajas. Por otro lado, el daño generado por condiciones similares en las películas de TF fue menor. Este primer análisis sugiere que la identidad del surfactante influye en el proceso de consolidación inducido por los RX de alta energía y en la estabilidad mecánica de las películas. En base a estos resultados preliminares, se planteará para una próxima campaña la realización de un estudio más completo de estabilidad que incluya dosis de irradiación mayores.

2.5.3.2 Composición química

Al igual que con el estudio de efecto del tratamiento térmico, se midieron espectros FTIR de las muestras irradiadas para detectar la presencia de grupos químicos de los moldes y solvente, y para detectar la formación del TiO_2. En la Figura 2.37 se agrupan los espectros correspondientes a los sistemas TB y TF, tratados a las distintas dosis utilizadas y, a modo de comparación, el de una muestra tratada a 200 °C que no fue expuesta a RX.

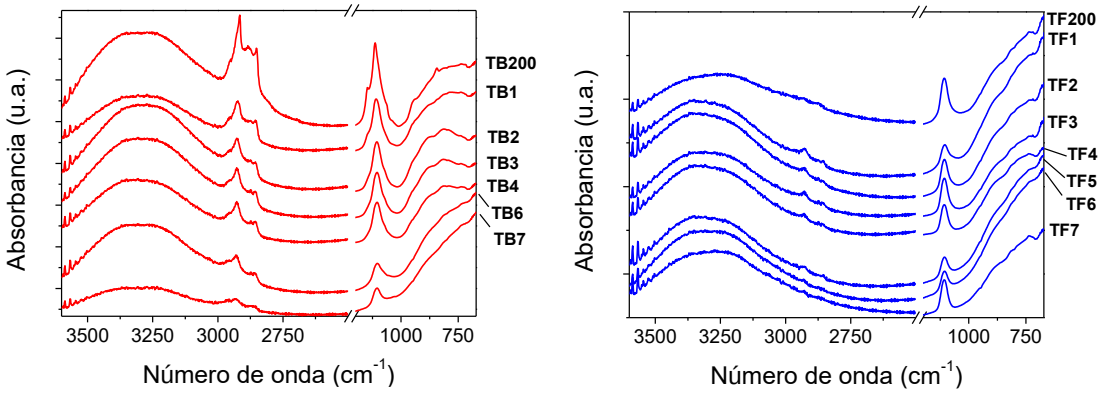


Figura 2.37. Espectros FTIR de TB (izquierda) y de TF (derecha) en función de la dosis de irradiación ((1) 34, (2) 68 (3)136, (4) 272, (5) 544, (6) 1088 y (7) 2176 J cm^{-2}), comparado con una muestra tratada a 200 °C por 30 min. Los espectros están desplazados en el eje de absorbancia.

En las secuencias de espectros mostrados en la Figura 2.37, se pudo detectar la descomposición parcial de los surfactantes que se evidenció como la disminución de intensidad de las bandas situadas en la región de 2900 cm^{-1}.[17; 79] Asimismo, se observó el aumento de intensidad de una banda ancha por debajo de los 1000 cm^{-1} que indicó la condensación de la matriz inorgánica para derivar en TiO_2, tal como se demostró para las películas tratadas térmicamente (Sección 2.3.2).

En bibliografía se reportó un estudio similar para el sistema TiO_2 moldeado con P2753-BdEO pero en un rango de dosis más acotado (hasta 272 J cm^{-2}),[17] y para un sistemas compuesto de TiO_2-F127-Grafeno.[81] En ambos trabajos la cantidad y el rango de dosis explorado fue más limitado que el presentado aquí. No se han reportado estudios respecto al efecto de la dosis sobre los sistemas TB y TF, como los que se presentan en este capítulo, lo cual representa una novedad para esta técnica sintética. En particular, este primer estudio indicó que para el sistema TB la degradación del surfactante para el rango de dosis estudiado fue mayor que para muestras tratadas a 200 °C, mientras que para TF esto ocurre para las dosis mayores. A su vez, las características de la banda por debajo de los 1000 cm^{-1} presentaron un comportamiento similar al de las películas tratadas a 200 °C o incluso a mayores temperaturas. En parte, esto se relaciona con la reactividad de los distintos grupos hidrocarbonados frente a los radicales formados durante la irradiación de las películas.[74] Sería interesante obtener muestras a mayores dosis de irradiación a fin de determinar la dosis a partir de la cual se completan las reacciones sol-gel y se descompone todo el molde.

2.5.3.3 Distribución espacial de poros

Las películas tratadas con distintas dosis de RX fueron caracterizadas mediante GISAXS y TEM para determinar el orden de las de micelas formadas y, eventualmente, de los poros.

En la Figura 2.38 se pueden ver las imágenes obtenidas mediante TEM para una película de TB y una de TF expuestas a una dosis de 2176 J cm^{-2}.

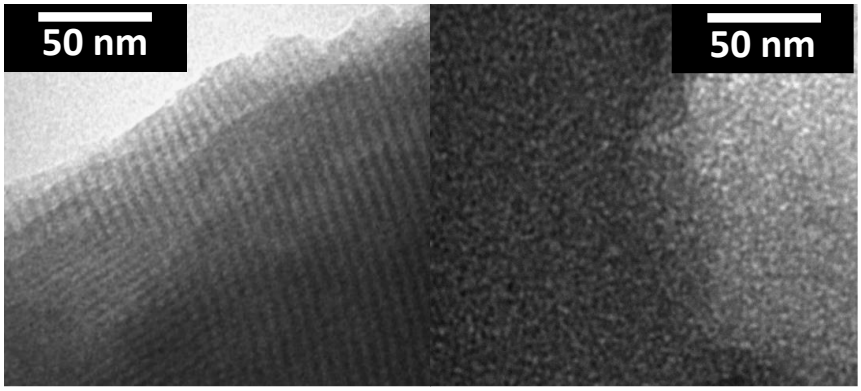


Figura 2.38. Imágenes TEM de los sistemas TB (izquierda) y TF (derecha) sometidos a 2176 J cm^{-2}.

Se observa que la película de TB presentó poros ordenados de manera equivalente a la de las muestras tratada térmicamente (Figura 2.21). En cambio, en el sistema TF no fue posible apreciar un ordenamiento poroso. La falta de orden podría deberse a la baja humedad (~ 30% HR) a la que se expusieron las películas después del depósito, ya que no pasaron por la etapa de estabilización a 50% HR. Una alternativa posible para mejorar este ordenamiento sería tratar las películas de TF con un vapor de agua antes de exponerlas a la dosis de RX.[8]

Los patrones de dispersión obtenidos mediante GISAXS se exponen en la Figura 2.39 para TB.

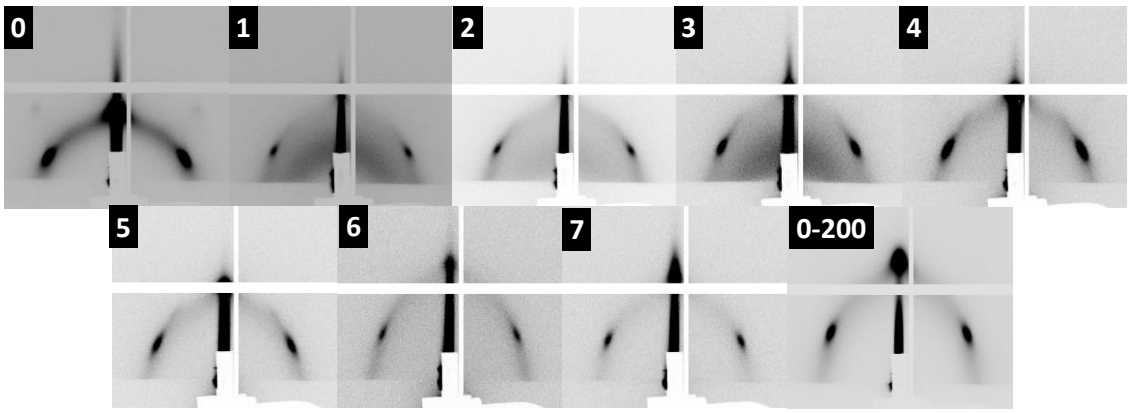


Figura 2.39. Patrones obtenidos por GISAXS de TB depositado sobre silicio expuesto a distintas dosis de rayos X de alta energía: (0) fresco sin exponer, (1) 34, (2) 68 (3)136, (4) 272, (5) 544, (6) 1088 y (7) 2176 J cm^{-2}; y (0-200) muestra 0 tratada a 200 °C por 30minutos.

Estos patrones de dispersión complementan la imagen de TEM mostrada en la Figura 2.38, y demuestran que la estructura de poros del sistema TB irradiado presenta la misma fase que la obtenida con el tratamiento térmico: cúbica $Im\bar{3}m$. Esta equivalencia confirma que el ordenamiento alcanzado antes de la exposición a los RX (TB0) no se ve afectado por los procesos que tienen lugar durante la irradiación.

Para las películas TF, los patrones de GISAXS obtenidos en función de la dosis de irradiación se encuentran en la Figura 2.40.

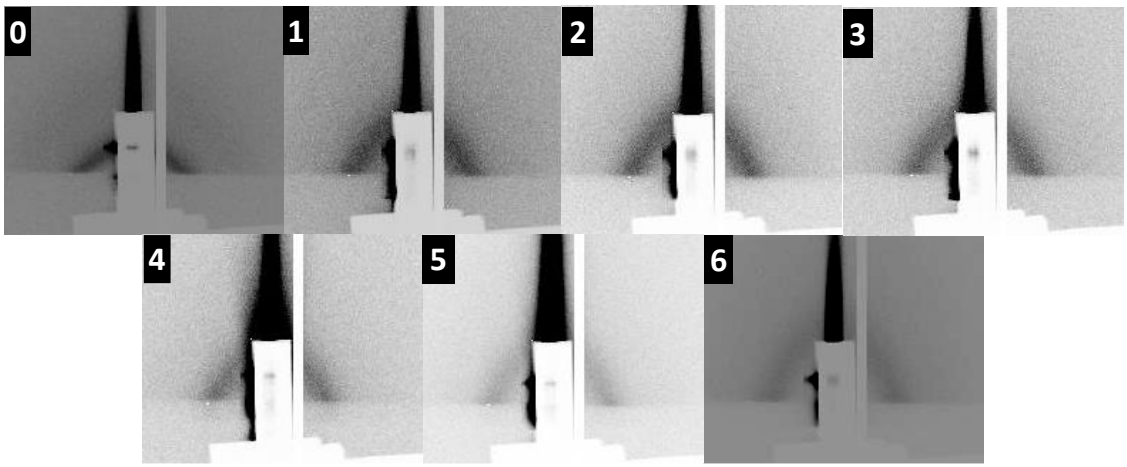


Figura 2.40. Patrones obtenidos por GISAXS de TF depositado sobre silicio expuesto a distintas dosis de rayos X de alta energía (0) fresco sin exponer, (1) 34, (2) 68 (3)136, (4) 272, (5) 544 y (6) 1088 Jcm^{-2}.*Nota: la escala no coincide con la de la* Figura 2.39*.*

Los patrones de GISAXS obtenidos para las películas de TF (Figura 2.40) confirman que el orden de sus poros es sólo local, como se vio por TEM (Figura 2.38). Aun así fue posible apreciar la contracción como la deformación de la elipse a lo largo del eje z. En este caso no se dispone de una muestra equivalente tratada a 200 °C para comparar.

Además, se pudo observar que al aumentar la dosis de irradiación incrementó la contracción de los planos de poros (110) para ambos sistemas. Estos resultados se muestran en la Figura 2.41.

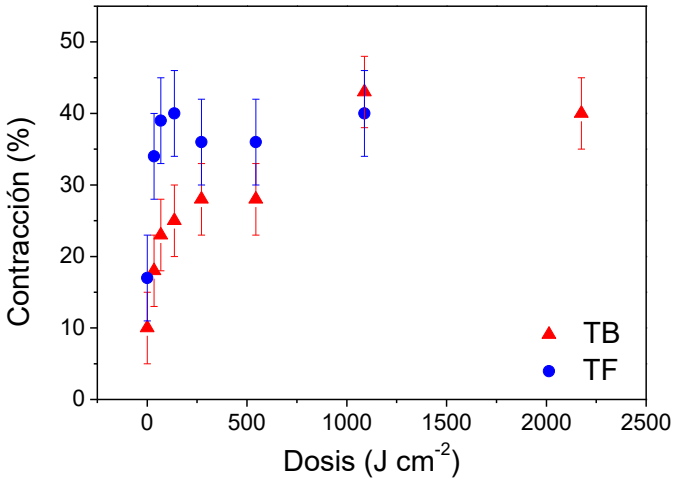


Figura 2.41. Contracción en el eje z en función de la dosis de irradiación para películas de TiO_2 moldeadas con Brij 58 y F127.

En base a los resultados obtenidos para las muestras tratadas térmicamente, la contracción debida al cambio de la relación de las distancias interplanares d_{110} y d_{-110} está directamente asociada a la disminución del espesor de las películas y es comparable para TB y TF. En cambio, al exponer estos sistemas a distintas dosis, se observó que se comportan de manera diferente: para las películas de TB se determinó que la contracción aumenta progresivamente con la dosis, mientras que las películas de TF alcanzaron un nivel de contracción máxima desde los valores de dosis más bajos. Por lo tanto, la contracción calculada explica que los cambios de coloración observados para las películas de TB se deben a la disminución del espesor; y que en el caso de TF el cambio de coloración ocurre desde la menor dosis (ya sea por la dosis en sí o por evolución temporal inherente al sistema) y se mantiene en las mayores. Para las películas irradiadas se registraron valores de contracción entre el 10 y 15% por debajo de los obtenidos con el tratamiento térmico. Esta diferencia indica que el grado de condensación logrado por las dosis de RX aplicadas es menor al conseguido con el tratamiento térmico y/o que la estructura de óxido formada es distinta.

2.5.3.4 Cristalinidad

Una de las evaluaciones sobre las características de las paredes de TiO_2 consistió en determinar la presencia de anatasa en muestras irradiadas hasta 1088 J cm^{-2}. Este estudio se realizó para películas de TNM, las cuales presentan cristales de anatasa de mayor tamaño respecto a las PDMTs cuando el tratamiento aplicado es térmico.[22] Los difractogramas obtenidos para TNM en función de la dosis de irradiación se encuentran en la Figura 2.42.

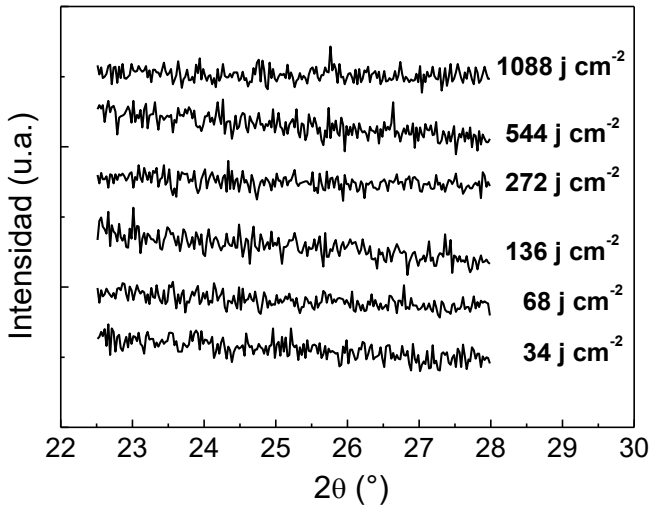


Figura 2.42. Difractogramas obtenidos para películas de TNM irradiadas a 34; 68; 136; 272; 544 y 1088 J cm^{-2}. Los espectros están desplazados en el eje de Intensidad.

Para las dosis estudiadas, las películas de TNM no presentaron cristalinidad apreciable, ni del tipo anatasa (JCPDS no. 21-1272) ni rutilo (JCPDS no. 21-1276).[85] Este resultado no es sorprendente luego de conocer la baja contracción y grado de condensación de estos sistemas. De todas maneras, es interesante extender este estudio a dosis mayores.

2.5.3.5 Litografía con rayos X de alta energía

El proceso de litografía requiere se realicen adecuadamente distintas etapas: (i) depósito de la película, (ii) exposición de la película a los RX de alta energía bajo una máscara y (iii) remoción de la zona no irradiada (revelado). La primera de ellas ha sido optimizada previamente[8; 19], mientras que las otras dos etapas requieren aún más estudio y deben tratarse en conjunto.

Así, para llegar a obtener patrones definidos y un buen revelado, es necesario ensayar distintas condiciones variando los siguientes parámetros:

- Tiempo entre el depósito y la exposición a los rayos X
- Dosis de irradiación
- Tiempo de espera entre el final de la exposición y el revelado (t_e)
- Composición de la solución de revelado
- Tiempo de exposición en la solución de revelado(t_R)

En primer lugar, y antes de entrar en detalles sobre los experimentos realizados, es importante destacar cómo se visualiza la correcta obtención del patrón. Los patrones transferidos a las películas por irradiación con los RX de alta energía se evidenciaron a simple vista, como puede observarse a la izquierda en la Figura 2.43 donde se aprecian cuadrados de distinta tonalidad y un borde que los rodea. Estas diferencias de tonalidad se deben a los cambios químicos y

estructurales sufridos por las zonas irradiadas, como se explicó anteriormente.[16; 73] La diferencia de coloración se acentúa luego del revelado como se puede observar a la derecha de la Figura 2.43. En este caso, la diferencia de contraste se origina por la remoción total o parcial de la parte no irradiada. Observaciones similares se realizaron con películas de TB y TF, aunque no se dispone de las fotografías correspondientes.

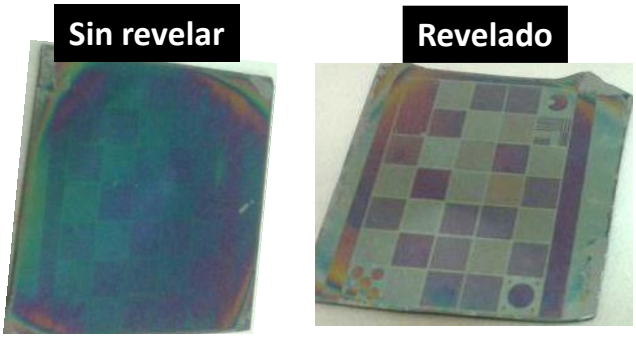


Figura 2.43. Fotografía de dos películas de SiO_2 moldeadas con Brij 58 irradiadas con dosis 105 J cm^{-2} antes (izquierda) y después (derecha) de revelar. El tamaño de los sustratos de silicio es 3 x 3 cm.

Sin embargo, la calidad del revelado no siempre es evidente a simple vista, ya que el mismo puede ser parcial y dejar películas más delgadas que den lugar a una coloración débil, o incluso dañar las zonas que se quieren conservar. Por lo tanto, es necesario realizar una inspección de los patrones mediante microscopía óptica para confirmar la calidad de la estructura obtenida En la Figura 2.44 se muestra como ejemplo el sistema SiO_2 moldeado con Brij 58 en el cual se aprecia una mala calidad de revelado: las zonas no irradiadas fueron sólo parcialmente removidas.

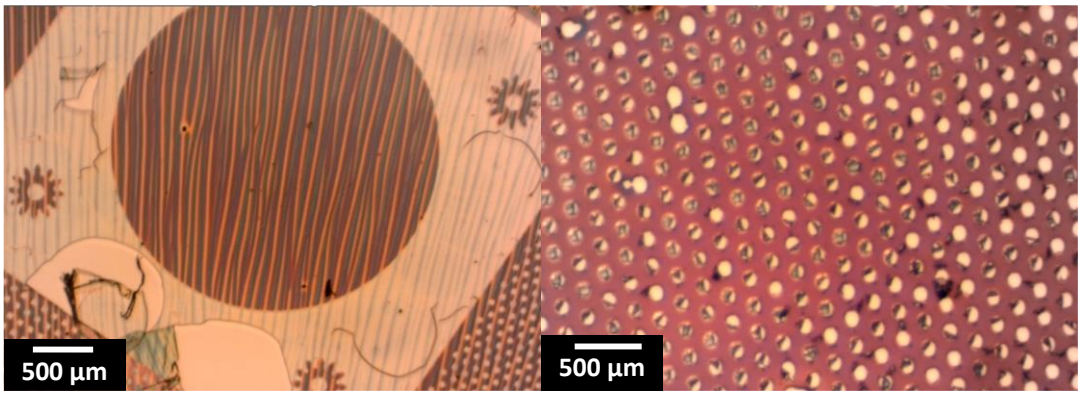


Figura 2.44. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica de una película del sistema SiO_2 moldeada con Brij 58 irradiada con RX de alta energía (dosis 105 J cm^{-2}) en presencia de una máscara absorbente.

En la Figura 2.45, en tanto, se presenta un ejemplo del sistema TB en el cual se aprecia una mala calidad de revelado: las zonas no irradiadas fueron removidas pero el revelado dañó las zonas no irradiadas.

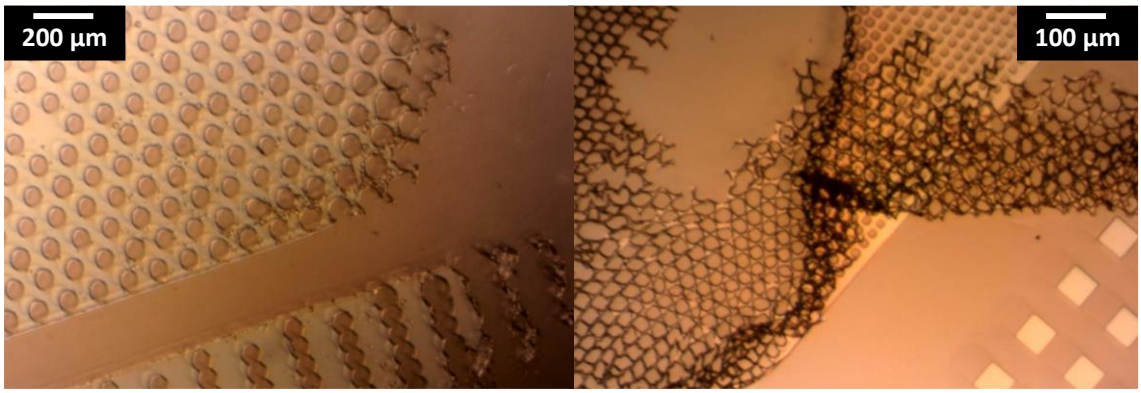


Figura 2.45. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica de una película del sistema TB irradiada con RX de alta energía (dosis 1088 J cm^{-2}) en presencia de una máscara absorbente. Revelada con la condición TB XII.

Una vez descriptas las condiciones evaluadas, se detallarán a continuación los resultados obtenidos para la formación de patrones en los sistemas TB y TF. Debido a la falta de información previa sobre los sistemas estudiados en esta tesis, fue necesario realizar varios ensayos a fin de optimizar las dosis de irradiación junto con las condiciones de revelado para cada uno de ellos. Los mismos se planificaron en base a las opciones reportadas en bibliografía.

En condiciones ideales se busca que la dosis necesaria para obtener estos materiales sea mínima para no malgastar recursos y, a su vez, minimizar los tiempos necesarios, y que la composición de la solución de revelado sea lo más inocua posible. En bibliografía se reportaron sólo algunas condiciones de revelado para películas basadas en SiO_2 y en TiO_2. Para un sistema de sílica, cuyo sol también contenía precursor de NP de Au y el molde de poros fue F127, las películas se revelaron durante 5 minutos en una solución compuesta por 15 ml de etanol, 30 ml de etilenglicol y 6 ml de agua.[78] Para otro sistema de sílica, también con F127 pero con precursor de Ag, se esperó un tiempo $t_e = 30\ min$ y se reveló durante 10-20 s con etanol.[71] Ambas películas de SiO_2 tenían espesores por encima de los 500 nm. Para un óxido mixto TiO_2-SiO_2 moldeado con F127 el revelado se realizó con una mezcla de etilenglicol, acetona y agua.[80] Para titania, que utilizó como molde de poros P2753-BdEO, la solución de revelado contenía partes iguales (en volumen) de etanol, etilenglicol, acetona y agua, y el revelado se llevó a cabo con agitación ultrasónica durante 5 a 12 minutos. En este caso, el espesor de la película fue de sólo 8 nm.[17] Para TiO_2 moldeado con F127 conteniendo láminas de grafeno, el revelado se realizó con etanol durante 30 s, seguido de un lavado con isopropanol durante 15 s y finalmente secado con N_2.[81]

Las condiciones de revelado ensayadas en esta tesis para el sistema TB se detallan en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8. Condiciones ensayadas para la obtención de patrones por DXRL en el sistema TB. Se varió la dosis, el tiempo de espera entre el final de la exposición y el revelado (t_e), la composición del revelador y el tiempo de exposición en la solución de revelado (t_R). * Composición dada en relación volumétrica. ** Excepto patrones más pequeños.

Condición	Dosis (J cm^{-2})	t_e	Revelador*	t_R	Observaciones
Sin máscara					
TB I	544	-	Acetona	10 s	Se dañó lo irradiado
TB II	544	-	Etanol	10 s	Se disolvió todo
TB III	544	-	1 Etanol : 1 Acetona	10 s	Revelado incompleto
TB IV	544	-	1 Etanol : 1 Acetona	30 s	Revelado desparejo
TB V	544	-	21 Etilenglicol : 6 Etanol : 15 Acetona	1 min	Se dañó lo irradiado
TB VI	1088	-	1 Etanol : 1 Acetona	10 s	Se dañó lo irradiado
TB VII	1088	-	Acetona	10 s	Se dañó lo irradiado
TB VIII	1088	-	Etanol	10 s	Se dañó lo irradiado
TB IX	1088	-	Etanol	5 s	Revelado incompleto
TB X	1088	-	1 Etanol : 1 Etilenglicol	10 s	Se dañó lo irradiado
TB XI	1088	-	Etanol : Agua	5 s	Se disolvió todo
Con máscara					
TB XII	1088	-	Etanol	10 s	Se dañó lo irradiado
TB XIII	1088	-	1 Etanol : 1 Acetona	10 s	Se dañó lo irradiado
TB XIV	1088		Acetona	5 s	Se dañó lo irradiado
TB XV	1088		1 Etanol : 1 Agua	1 min	Se disolvió todo
TB XVI	1088	3 h	Etanol	10 s	Sin cambios
TB XVII	1088	4 h	Etanol	30 s	Revelado parcial
TB XVIII	1088	30 min	Etanol	30 s	Se dañó lo irradiado
TB XIX	1088	30 min	Etanol	10 s	Revelado parcial
TB XX	1088	35 min	21 Etilenglicol : 6 Etanol : 15 Acetona	8-15 s	Bien revelado**

De todas las condiciones de irradiación y revelado, sólo la TB XX fue eficiente.

El procedimiento se realizó también con películas del sistema TF. Las condiciones de exposición y revelado para el sistema se detallan en la Tabla 2.9.

Tabla 2.9. Condiciones ensayadas para la obtención de patrones por DXRL en el sistema TF. Se varió la dosis, el tiempo entre el final de la exposición y el revelado (t_a), la composición del revelador y el tiempo de exposición en la solución de revelado (t_R).* Composición dada en relación volumétrica.

Condición	Dosis (J cm^{-2})	t_a	Revelador*	t_R	Observaciones
I	136	-	Acetona	5 s	Sin cambios
II	136	-	Etanol + (21 Etilenglicol : 6 Etanol : 15 Acetona)	5 s + 10 s	Sin cambios
III	136	-	Etanol	30 s	Revelado incompleto
IV	204	-	21 Etilenglicol : 6 Etanol : 15 Acetona	1 min	Se dañó lo irradiado
V	204	1 min	21 Etilenglicol : 6 Etanol : 15 Acetona	5 min	Sin cambios
VI	204	6 min	1 Etanol : 1 Agua	1 min	Se dañó lo irradiado
VII	204	7 min	1 Etanol : 1 Etilenglicol	1 min	Sin cambios
VIII	204	8 min	21 Etilenglicol : 6 Etanol : 15 Acetona	1 min	Se dañó lo irradiado
IX	204	9 min	21 Etilenglicol : 6 Etanol	1 min	Sin cambios
X	204	10 min	Agua	1 min	Se destruye
XI	204	-	1 Etanol : 1 Etilenglicol	5 min	Sin cambios
XII	204	-	21 Etilenglicol : 6 Etanol	20 s	Se destruye
XIII	204	-	21 Etilenglicol : 6 Etanol : 15 Acetona	1 min	Se destruye
XIV	204	-	Etanol	5 min	Sin cambios
XV	272	-	Etanol	5 s	Sin cambios
XVI	272	-	21 Etilenglicol : 6 Etanol : 15 Acetona	1 min	Sin cambios
XVII	544	-	21 Etilenglicol : 6 Etanol : 15 Acetona	5 min	Sin cambios
XVIII	544	-	1 Etanol : 1 Etilenglicol	5 min	Sin cambios

Para este sistema no se obtuvieron resultados de revelado eficientes. Esto constituye una prueba más de las diferencias que otorga la identidad del surfactante empleado como molde

poros. Por otro lado, no se tuvo en cuenta el efecto del espesor, cuya influencia aún no se conoce.

Así, en la campaña llevada a cabo durante esta tesis se delimitaron condiciones para revelar muestras de TB y TF expuestas a RX de alta energía con una máscara. Las condiciones más apropiadas encontradas hasta el momento fueron las siguientes:

- Para el sistema TB utilizar la condición TB XX: irradiar a 1088 J cm^{-2}, esperar 35-40 min antes de revelar y revelar con 21 Etilenglicol : 6 Etanol : 15 Acetona durante 8-15 s; enjuagar con etanol al sacar del revelador y secar con aire. Cabe destacar que esta condición dio muy buenos resultados con patrones de mayor tamaño, no así con los patrones más pequeños.
- Para el sistema TF: no fue posible lograr un buen revelado en las condiciones ensayadas.

A partir de estos resultados se espera planificar nuevas campañas que permitan optimizar el proceso.

Con las películas TB expuestas a los RX bajo una máscara con patrones y sometidas a la condición de revelado TB XX se obtuvieron geometrías tipo perforaciones y pilares que pudieron ser observadas mediante microscopía óptica y SEM. Las imágenes de algunos de los patrones obtenidos se muestran en la Figura 2.46. Estos resultados constituyen el primer ejemplo exitoso reportado para el sistema TB y son un primer paso prometedor para la preparación de dispositivos que requieran patrones mesoporosos basados en TB.

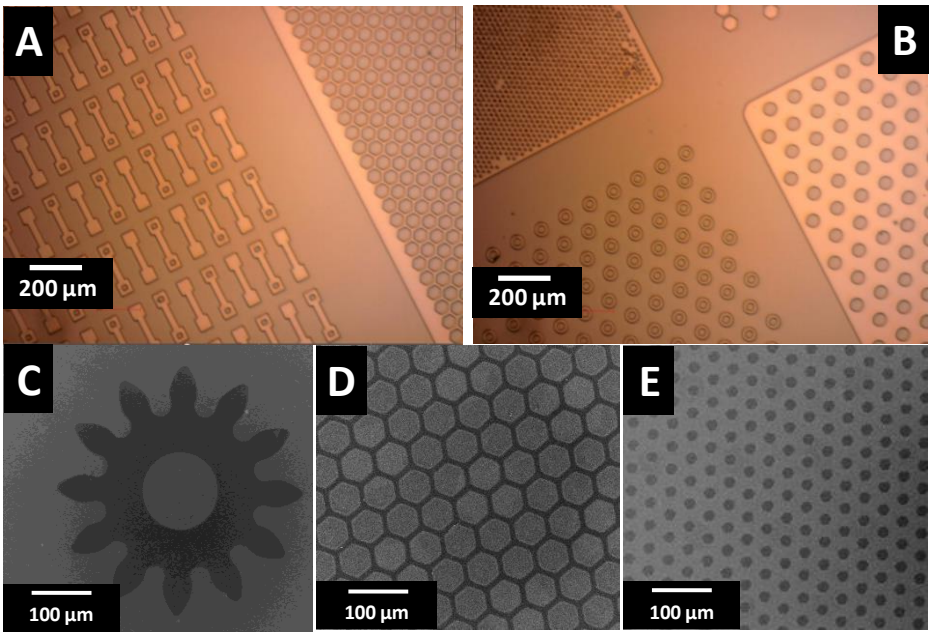


Figura 2.46. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica (A y B) y mediante SEM (C, D y E) de película del sistema TB irradiada con RX de alta energía (dosis 1088 J cm^{-2}) en presencia de una máscara absorbente. Tratada con la condición TB XX.

2.6 Conclusiones

Se sintetizaron películas de TiO_2 porosas utilizando como moldes Brij 58, F127 y P123. Las películas obtenidas fueron homogéneas, libres de fisuras, transparentes por transmisión pero levemente coloreadas por reflexión. Las películas finales se obtuvieron luego de un tratamiento térmico por etapas, cada una de las cuales fue estudiada en detalle por diversas técnicas.

Un estudio químico mediante espectroscopía FTIR permitió identificar la presencia de los componentes iniciales de cada sistema y su evolución hacia el material final. Por un lado, se demostró que los tres moldes de poros utilizados se degradaron térmicamente eliminándose por completo por encima de los 300 °C y que esta temperatura es 100 °C mayor que la degradación de los moldes puros. Estos resultados demostró la importancia de estudiar estos sistemas como un todo y no como sus partes por separado. Por otro lado, la evolución de los precursores de Ti (IV) hacia la formación del óxido se observó desde los primeros momentos luego del depósito: desde la evaporación de los componentes más volátiles (etanol, HCl y H_2O) hasta la condensación de los centros de Ti. Es decir, que las reacciones *sol-gel* proceden desde el instante del depósito.

La utilización conjunta de las microscopías electrónicas de barrido y de transmisión y la dispersión de rayos X a bajo ángulo permitió confirmar el tipo de ordenamiento que presentaron los poros de cada sistema. Los poros se ordenaron en un arreglo cúbico centrado en el cuerpo $Im\bar{3}m$ con su plano (110) paralelo a la superficie del sustrato tanto en TF como TB, coincidiendo con lo reportado previamente. En el sistema TP el ordenamiento poroso resultó ser tipo cúbico centrado en las caras $Fm\bar{3}m$ con su plano (111) paralelo al sustrato. Tal como se esperaba, ambas estructuras mostraron contracción uniaxial creciente en la dirección perpendicular al sustrato a medida que transcurrieron las distintas etapas del procesamiento de las películas. Mediante SAXS-2D y elipsometría, se demostró que la contracción macroscópica es igual que la microscópica: toda la variación de espesor se pudo relacionar con la deformación de la estructura de poros $Im\bar{3}m$ en la dirección perpendicular al sustrato. Esta tendencia fue demostrada previamente para sistemas moldeados con F127[59] y aquí se demostró también para el sistema de igual estructura pero poros más pequeños: TB. Este resultado sugiere que el proceso de contracción es independiente del tamaño de poro.

La utilización de rayos X de alta energía resultó una alternativa novedosa e interesante para el procesamiento de películas mesoestructuradas a temperatura ambiente y la obtención de películas microfabricadas, abriendo el paso hacia nuevas aplicaciones. Con esta técnica se obtuvieron películas de TF y TB con menor grado de contracción que el generado por calcinación, aunque presentaron estabilidad química variable. Además, las dosis de RX estudiadas no indujeron la formación de fases de titania cristalina. Por otro lado, mediante la irradiación selectiva con rayos X a través de máscaras, se lograron estructuras jerárquicas con distintas formas y patrones controlados en la escala de los μm para el sistema TB. Las evidencias de

películas de TB sometidas a litografía por rayos X de alta energía que se reportan en esta tesis constituyen el primer ejemplo exitoso para este sistema. Por último, es interesante destacar que, si bien los resultados de DXRL presentados en esta tesis son preliminares, constituyen una base fundamental en el estudio de la interacción de RX de alta energía con materiales sintetizados mediante métodos de química suave.

2.7 Bibliografía

1. Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C.; Fuertes, M. C.; Grosso, D.; Boissière, C., Critical aspects in the production of periodically ordered mesoporous titania thin films. *Nanoscale* **2012,** *4* (8), 2549-66.

2. Li, W.; Wu, Z.; Wang, J.; Elzatahry, A. A.; Zhao, D., A Perspective on Mesoporous TiO2Materials. *Chemistry of Materials* **2014,** *26* (1), 287-298.

3. Crepaldi, E. L.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Grosso, D.; Cagnol, F.; Ribot, F.; Sanchez, C., Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO_2. *Journal of the American Chemical Society* **2003,** *125* (32), 9770-9786.

4. Brinker, C. J.; Hurd, A. J.; Schunk, P. R.; Frye, G. C.; Ashley, C. S., Review of sol-gel thin film formation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992,** *148*, 424-436.

5. Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H., Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Adv. Mater.* **1999,** *11* (7), 579-585.

6. Tang, Q.; Angelomé, P. C.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Muller, M., Formation of ordered mesostructured TiO_2 thin films: a soft coarse-grained simulation study. *PCCP* **2017,** *19* (41), 28249-28262.

7. González Solveyra, E.; Fuertes, M. C.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C., 2D-SAXS In Situ Measurements as a Tool To Study Elusive Mesoporous Phases: The Case of p6mm TiO_2. *J. Phys. Chem. C* **2017,** *121* (6), 3623-3631.

8. Angelomé, P. C., Films delgados de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales. *Tesis Doctoral, UBA* **2008**.

9. Violi, I. L., Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos nanocristalinos con aplicaciones en dispositivos fotovoltáicos y catálisis. *Tesis Doctoral, UBA* **2015**.

10. González Solveyra, E., Efectos de nanoconfinamiento de agua en óxidos mesoporosos: de la simulación molecular al diseño y la síntesis de materiales. *Tesis Doctoral, UBA* **2014**.

11. Lancelle-Beltran, E.; Prené, P.; Boscher, C.; Belleville, P.; Buvat, P.; Lambert, S.; Guillet, F.; Boissière, C.; Grosso, D.; Sanchez, C., Nanostructured Hybrid Solar Cells Based on Self-Assembled Mesoporous Titania Thin Films. *Chem. Mater.* **2006,** *18* (26), 6152-6156.

12. Cagnol, F.; Grosso, D.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Crepaldi, E. L.; Babonneau, F.; Amenitsch, H.; Sanchez, C., Humidity-controlled mesostructuration in CTAB-templated silica thin film processing. The existence of a modulable steady state. *J. Mater. Chem.* **2003,** *13* (1), 61-66.

13. Lionello, D. F.; Steinberg, P. Y.; Zalduendo, M. M.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C.; Fuertes, M. C., Structural and Mechanical Evolution of Mesoporous Films with Thermal Treatment: The Case of Brij 58 Templated Titania. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017,** *121* (40), 22576-22586.

14. Soler-Illia, G. J. A. A.; Innocenzi, P., Mesoporous hybrid thin films: The physics and chemistry beneath. *Chemistry - A European Journal* **2006,** *12* (17), 4478-4494.

15. Crepaldi, E. L.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Grosso, D.; Sanchez, C., Nanocrystallised titania and zirconia mesoporous thin films exhibiting enhanced thermal stability. *New J. Chem.* **2003,** *27* (1), 9-13.

16. Marmiroli, B.; Amenitsch, H., X-ray lithography and small-angle X-ray scattering: a combination of techniques merging biology and materials science. *European biophysics journal : EBJ* **2012,** *41* (10), 851-61.

17. Faustini, M.; Marmiroli, B.; Malfatti, L.; Louis, B.; Krins, N.; Falcaro, P.; Grenci, G.; Laberty-Robert, C.; Amenitsch, H.; Innocenzi, P.; Grosso, D., Direct nano-in-micropatterning of TiO2 thin layers and TiO_2/Pt nanoelectrode arrays by deep X-ray lithography. *J. Mater. Chem.* **2011,** *21* (11), 3597-3603.

18. Calvo, A., Films delgados mesoporosos híbridos conteniendo el grupo amino: una plataforma para el diseño y producción de membranas permeoselectivas. *Tesis Doctoral, UBA* **2010**.

19. Fuertes, M. C., Materiales funcionales multiescala basados en películas de óxidos mesoporosos. *Tesis Doctoral, UNSAM* **2009**.

20. Koganti, V. R.; Dunphy, D.; Gowrishankar, V.; McGehee, M. D.; Li, X.; Wang, J.; Rankin, S. E., Generalized Coating Route to Silica and Titania Films with Orthogonally Tilted Cylindrical Nanopore Arrays. *Nano Lett.* **2006,** *6* (11), 2567-2570.

21. Brinker, C. J.; Scherer, G. W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Elsevier: 1990.

22. Angelomé, P. C.; Andrini, L.; Calvo, M. E.; Requejo, F. G.; Bilmes, S. A.; Soler-Illia, G. J. A. A., Mesoporous Anatase TiO_2 Films: Use of Ti K XANES for the Quantification of the Nanocrystalline Character and Substrate Effects in the Photocatalysis Behavior. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007,** *111* (29), 10886-10893.

23. Young, T., The Bakerian Lecture: On the Theory of Light and Colours. *Philos. Trans. R. Soc., London* **1802,** *92*, 12−48.

24. Kubota, H., On the Interference Color of Thin Layers on Glass Surface. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1950,** *5* (1), 10−14.

25. Faustini, M.; Ceratti, D. R.; Louis, B.; Boudot, M.; Albouy, P.-A.; Boissière, C.; Grosso, D., Engineering Functionality Gradients by Dip Coating Process in Acceleration Mode. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014,** *6* (19), 17102-17110.

26. Scriven, L. E., Physics and applications of dip coating and spin coating, MRS Proceedings. *Cambridge University Press: Cambridge, U. K.* **1988,** *717*.

27. Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. Wiley: 2004.

28. http://www.harricksci.com/ftir/accessories/group/High-Temperature-Cell.

29. http://www.harricksci.com/ftir/accessories/group/Temperature-Controller.

30. Innocenzi, P.; Malfatti, L.; Piccinini, M.; Marcelli, A., Evaporation-Induced Crystallization of Pluronic F127 Studied in Situ by Time-Resolved Infrared Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010,** *114* (1), 304-308.

31. Innocenzi, P.; Malfatti, L.; Kidchob, T.; Costacurta, S.; Falcaro, P.; Piccinini, M.; Marcelli, A.; Morini, P.; Sali, D.; Amenitsch, H., Time-Resolved Simultaneous Detection of Structural and Chemical Changes during Self-Assembly of Mesostructured Films. *J. Phys. Chem. C* **2007,** *111* (14), 5345-5350.

32. Koganti, V. R.; Das, S.; Rankin, S. E., In Situ FTIR Investigation of the Kinetics of Silica Polycondensation in Surfactant Templated, Mesostructured Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014,** *118* (33), 19450-19461.

33. Bérubé, F.; Kaliaguine, S., Calcination and thermal degradation mechanisms of triblock copolymer template in SBA-15 materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008,** *115* (3), 469-479.

34. Innocenzi, P.; Kidchob, T.; Malfatti, L.; Costacurta, S.; Takahashi, M.; Piccinini, M.; Marcelli, A., In-situ study of sol–gel processing by time-resolved infrared spectroscopy. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2008,** *48* (1-2), 253-259.

35. Kleitz, F.; Schmidt, W.; Schüth, F., Calcination behavior of different surfactant-templated mesostructured silica materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2003,** *65* (1), 1-29.

36. Pan, D.; Zhao, L.; Qian, K.; Tan, L.; Zhou, L.; Zhang, J.; Huang, X.; Fan, Y.; Liu, H.; Yu, C.; Bao, X., A silanol protection mechanism: Understanding the decomposition behavior of surfactants in mesostructured solids. *Journal of Materials Research* **2011,** *26* (06), 804-814.

37. Innocenzi, P.; Malfatti, L.; Kidchob, T.; Grosso, D., Controlling the Processing of Mesoporous Titania Films by in Situ FTIR Spectroscopy: Getting Crystalline Micelles into the Mesopores. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010,** *114* (24), 10806-10811.

38. Innocenzi, P.; Kidchob, T.; Bertolo, J. M.; Piccinini, M.; Guidi, M. C.; Marcelli, C., Time-Resolved Infrared Spectroscopy as an In Situ Tool To Study the Kinetics During Self-Assembly of Mesostructured Films. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006,** *110* (22), 10837-10841.

39. Burgos, M.; Langlet, M., The sol-gel transformation of TIPT coatings: a FTIR study. *Thin Solid Films* **1999,** *349* (1–2), 19-23.

40. Innocenzi, P.; Malfatti, L.; Kidchob, T.; Enzo, S.; Ventura, G. D.; Schade, U.; Marcelli, A., Correlative Analysis of the Crystallization of Sol−Gel Dense and Mesoporous Anatase Titania Films. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010,** *114* (51), 22385-22391.

41. Soler-Illia, G. J. A. A.; Scolan, E.; Louis, A.; Albouy, P. A.; Sanchez, C., Design of meso-structured titanium oxo based hybrid organic–inorganic networks. *New Journal of Chemistry* **2001,** *25*, 156.

42. Majid, A.; Bibi, M., First principles study of vibrational dynamics of ceria-titania hybrid clusters. *J. Nanopart. Res.* **2017,** *19* (4), 122.

43. Soler-Illia, G. J. A. A.; Louis, A.; Sanchez, C., Synthesis and Characterization of Mesostructured Titania-Based Materials through Evaporation-Induced Self-Assembly. *Chemistry of Materials* **2002,** *14* (2), 750-759.

44. Gao, W.; Zhang, Q.; Liu, P.; Zhang, S.; Zhang, J.; Chen, L., Trail of pore shape and temperature-sensitivity of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels before and after removing Brij-58 template and pore formation mechanism. *RSC Advances* **2014,** *4* (65), 34460.

45. Pidol, L.; Grosso, D.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Crepaldi, E. L.; Sanchez, C.; Albouy, P. A.; Amenitsch, H.; Euzen, P., Hexagonally organised mesoporous aluminium–oxo–hydroxide thin films prepared by the template approach. In situ study of the structural formation. *Journal of Materials Chemistry* **2002,** *12* (3), 557-564.

46. Schüth, F., Non-siliceous Mesostructured and Mesoporous Materials. *Chem. Mater.* **2001,** *13* (10), 3184-3195.

47. Schüth, F., Endo- and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003,** *42* (31), 3604-22.

48. Soler-Illia, G. J. A. A.; Sanchez, C., Nanocrystalline Transition-Metal Oxide Spheres with Controlled Multi-Scale Porosity. *New Journal of Chemistry* **2000,** *24*, 493-499.

49. Gu, D.; Schüth, F., Synthesis of non-siliceous mesoporous oxides. *Chemical Society reviews* **2014,** *43* (1), 313-44.

50. Tate, M. P.; Urade, V. N.; Kowalski, J. D.; Wei, T.-c.; Hamilton, B. D.; Eggiman, B. W.; Hillhouse, H. W., Simulation and Interpretation of 2D Diffraction Patterns from Self-Assembled Nanostructured Films at Arbitrary Angles of Incidence: From Grazing Incidence (Above the Critical Angle) to Transmission Perpendicular to the Substrate. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006,** *110* (20), 9882-9892.

51. Violi, I. L.; Perez, M. D.; Fuertes, M. C.; Soler-Illia, G. J. d. A. A., Highly ordered, accessible and nanocrystalline mesoporous TiO2 thin films on transparent conductive substrates. *ACS applied materials & interfaces* **2012,** *4* (8), 4320-30.

52. Chougnet, A.; Heitz, C.; Søndergard, E.; Albouy, P.-A.; Klotz, M., The influence of the nature of the substrate on the ordering of mesoporous thin films. *Thin Solid Films* **2006,** *495*, 40-44.

53. Chougnet, A.; Heitz, C.; Søndergard, E.; Berquier, J.-M.; Albouy, P.-A.; Klotz, M., Substrates do influence the ordering of mesoporous thin films. *Journal of Materials Chemistry* **2005,** *15*, 3340-3345.

54. http://minerva.mlib.cnr.it/mod/book/view.php?id=269&chapterid=96.

55. Smart, L. E.; Moore, E. A., Solid state of solid. An introduction. *Taylor & Francis Group* **2005,** *3rd edition*.

56. West, A. R., Solid State Chemistry and its Applications. *Wiley* **2014,** *Second Edition*.

57. Schnablegger, H.; Singh, Y., The SAXS Guide. Getting acquainted with the principles. *Anton Parr GmbH, Austria* **2017,** *4th edition*.

58. Carretero-Genevrier, A.; Drisko, G. L.; Grosso, D.; Boissière, C.; Sanchez, C., Mesoscopically structured nanocrystalline metal oxide thin films. *Nanoscale* **2014,** *6* (23), 14025-43.

59. Grosso, D.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Crepaldi, E. L.; Cagnol, F.; Sinturel, C.; Bourgeois, A.; Brunet-Bruneau, A.; Amenitsch, H.; Albouy, P. A.; Sanchez, C., Highly Porous TiO_2 Anatase Optical Thin Films with Cubic Mesostructure Stabilized at 700 °C. *Chemistry of Materials* **2003,** *15* (24), 4562-4570.

60. Boissière, C.; Grosso, D.; Lepoutre, S.; Nicole, L.; Bruneau, A. B.; Sanchez, C., Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry. *Langmuir* **2005,** *21* (26), 12362-12371.

61. Tompkins, H. G.; McGahan, W. A., Ellipsometry and reflectometry. *Wiley* **1999,** *1era edición*.

62. Calvo, A. Films delgados mesoporosos híbridos conteniendo el grupo amino: una plataforma para el diseño y producción de membranas permeoselectivas. UNSAM, Buenos Aires, Argentina, 2010.

63. Martínez, E. D., Películas delgadas nano-compuestas (nanopartícula metálica/matríz mesoporosa) con aplicaciones en espectroscopía raman amplificada por superficies. *Tesis Doctoral, UNSAM* **2013**.

64. http://www.delta-technologies.com/Products.asp?c=13&s=30.

65. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T., Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985,** *57*, 603-619.

66. Thommes, M., Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. *Chem. Ing. Tech.* **2010,** *82* (7), 1059-1073.

67. Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ko, C. H.; Ryoo, R., Characterization of the Porous Structure of SBA-15. *Chem. Mater.* **2000,** *12* (7), 1961-1968.

68. Roque-Malherbe, R., Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials. *CRC Press: Boca Raton, FL* **2007**.

69. Sakatani, Y.; Grosso, D.; Nicole, L.; Boissière, C.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Sanchez, C., Optimised photocatalytic activity of grid-like mesoporous TiO_2 films: effect of crystallinity, pore size distribution, and pore accessibility. *J. Mater. Chem.* **2006,** *16* (1), 77-82.

70. Pérennès, F.; Marmiroli, B.; Matteucci, M.; Tormen, M.; Vaccari, L.; Fabrizio, E. D., Sharp beveled tip hollow microneedle arrays fabricated by LIGA and 3D soft lithography with polyvinyl alcohol. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2006,** *16* (3), 473.

71. Malfatti, L.; Falcaro, P.; Marmiroli, B.; Amenitsch, H.; Piccinini, M.; Falqui, A.; Innocenzi, P., Nanocomposite mesoporous ordered films for lab-on-chip intrinsic surface enhanced Raman scattering detection. *Nanoscale* **2011,** *3* (9), 3760-6.

72. Meyer, P.; Schulz, J.; Hahn, L.; Saile, V., Why you will use the deep X-ray LIG(A) technology to produce MEMS? *Microsystem Technologies* **2008,** *14* (9), 1491-1497.

73. Falcaro, P.; Innocenzi, P., X-rays to study, induce, and pattern structures in sol–gel materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2011,** *57* (3), 236-244.

74. Innocenzi, P.; Malfatti, L.; Kidchob, T.; Costacurta, S.; Falcaro, P.; Marmiroli, B.; Cacho-Nerin, F.; Amenitsch, H., Densification of sol-gel silica thin films induced by hard X-rays generated by synchrotron radiation. *Journal of synchrotron radiation* **2011,** *18* (Pt 2), 280-6.

75. Belloni, J.; Mostafavi, M.; Remita, H.; Marignier, J.-L.; Marie-Odile Delcourt, a., Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids. *New Journal of Chemistry* **1998,** *22* (11), 1239-1255.

76. Innocenzi, P.; Malfatti, L.; Falcaro, P., Hard X-rays meet soft matter: when bottom-up and top-down get along well. *Soft Matter* **2012,** *8* (14), 3722.

77. Falcaro, P.; Malfatti, L.; Vaccari, L.; Amenitsch, H.; Marmiroli, B.; Grenci, G.; Innocenzi, P., Fabrication of Advanced Functional Devices Combining Soft Chemistry with X-ray Lithography in One Step. *Advanced Materials* **2009,** *21* (48), 4932-4936.

78. Malfatti, L.; Marongiu, D.; Costacurta, S.; Falcaro, P.; Amenitsch, H.; Marmiroli, B.; Grenci, G.; Casula, M. F.; Innocenzi, P., Writing Self-Assembled Mesostructured Films with In situ Formation of Gold Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2010,** *22* (6), 2132-2137.

79. Innocenzi, P.; Malfatti, L.; Marmiroli, B.; Falcaro, P., Hard X-rays and soft-matter: processing of sol–gel films from a top down route. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2013,** *70* (2), 236-244.

80. Faustini, M.; Vayer, M.; Marmiroli, B.; Hillmyer, M.; Amenitsch, H.; Sinturel, C.; Grosso, D., Bottom-up Approach toward Titanosilicate Mesoporous Pillared Planar Nanochannels for Nanofluidic Applications. *Chemistry of Materials* **2010,** *22* (20), 5687-5694.

81. Malfatti, L.; Falcaro, P.; Pinna, A.; Lasio, B.; Casula, M. F.; Loche, D.; Falqui, A.; Marmiroli, B.; Amenitsch, H.; Sanna, R.; Mariani, A.; Innocenzi, P., Exfoliated Graphene into Highly Ordered Mesoporous Titania Films: Highly Performing Nanocomposites from Integrated Processing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014,** *6* (2), 795-802.

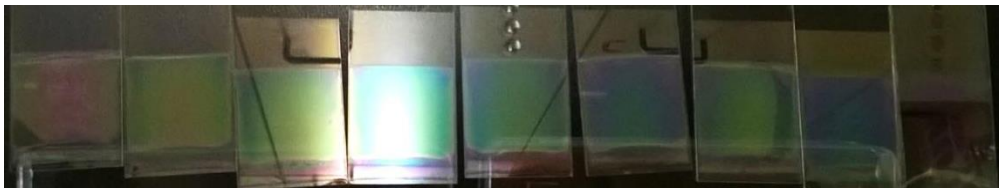
82. Lionello, D. F., Estudio de las propiedades mecánicas y tribológicas de recubrimientos nanoestructurados. *Tesis Doctoral, UNSAM* **2018**.

83. Lionello, D. F.; Steinberg, P. Y.; Amenitsch, H.; Marmiroli, B.; Angelomé, P. C.; Fuertes, M. C., Formación de películas de óxidos mesoporosos utilizando rayos X generados por radiación sincrotrón. In *6to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales*, San Martín, Buenos Aires, Argentina, 2017.

84. Steinberg, P. Y.; Lionello, D. F.; Zalduendo, M. M.; Amenitsch, H.; Marmiroli, B.; Fuertes, M. C.; Angelomé, P. C., Producción de Dispositivos Basados en Films Delgados Mesoporosos Mediante Litografia con Rayos X. In *XX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica*, Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina, 2017.

85. Fu, W.; Li, G.; Wang, Y.; Zeng, S.; Yan, Z.; Wang, J.; Xin, S.; Zhang, L.; Wu, S.; Zhang, Z., Facile formation of mesoporous structured mixed-phase (anatase/rutile) TiO_2 with enhanced visible light photocatalytic activity. *Chem. Commun.* **2018,** *54* (1), 58-61.

CAPÍTULO 3. Estudio de la preparación de películas delgadas mesoporosas de TiO_2 usando Brij 58 como molde supramolecular



En este capítulo se presenta un estudio detallado sobre la síntesis y caracterización de películas delgadas mesoporosas de TiO_2 moldeadas con Brij 58. Dicho molde supramolecular da lugar a los poros más pequeños tratados en esta tesis, poco estudiados en bibliografía. Se presentan los resultados de una caracterización estructural exhaustiva a través de las distintas etapas del procesamiento de este material, y la evaluación de su desempeño como materiales fotocatalíticos.

3.1 Introducción

Como se indicó en el capítulo anterior, el uso de tensioactivos no iónicos como porógenos supramoleculares permite obtener materiales mesoporosos robustos, de diámetro de poro regulable y paredes gruesas. En el caso de óxidos no silíceos, el hecho de tener paredes de mayor espesor permite obtener estructuras más estables, dado que los procesos de crecimiento de cristalitas transcurren confinados en entornos de mayor extensión.[1] La mayoría de los trabajos publicados acerca de PDMTs están enfocados en materiales que presentan distancia interporo de 10 nm, siendo la estructura cúbica $Im\bar{3}m$ la más comúnmente reportada, obtenida usando Pluronic F127 como surfactante.[2-16] Luego de aplicar un tratamiento térmico, este ordenamiento usualmente evoluciona hacia la llamada estructura "*grid-like*", en la cual los poros y cuellos pasan a formar canales por efecto de la contracción de la película.[2; 4; 6] Asimismo, se forman nanocristales de anatasa dentro de las paredes cuyos tamaños están determinados por la distancia interporo original, el sustrato y el proceso global de calentamiento. También los polímeros KLE[17-19] y Pluronic P123[10; 20-22] se han usado como agentes moldeantes para PDMTs, obteniendo distancias interporo similares a las que se logran con F127. Por el contrario, hay poca información acerca de sistemas con paredes más finas, en los cuales pueden ser más evidentes los efectos de confinamiento. Un extenso trabajo sobre los primeros estadios de formación y evolución de películas moldeadas con Brij 58 en diferentes condiciones ambientales fue presentado por el grupo de Sanchez en 2003.[23] Más recientemente, se estudió la evolución térmica de TiO_2 moldeado con Brij 56 y tratado hasta temperaturas de 200 °C.[11] Sin embargo, al

comienzo de esta tesis no se encontraban en bibliografía estudios profundos para elucidar si el tamaño de poro o la distancia interporo pueden producir cambios significativos a la evolución térmica de las PDMTs, sobre todo a temperaturas superiores a las correspondientes a la eliminación del molde.

Asimismo, también era escasa información relacionada a las propiedades mecánicas de sistemas mesoporosos de TiO_2, las cuales juegan un rol fundamental a la hora de vislumbrar aplicaciones de los PDMTs. Y, una vez más, los datos reportados estaban limitados a sistemas con distancias interporo de ~10 nm. Esos datos, obtenidos mediante porosimetría elipsométrica ambiental y nanoindentanción,[5; 24-25] demostraron que las dimensiones del poro, el tratamiento térmico aplicado y el sustrato utilizado como soporte son determinantes de las propiedades mecánicas del material final.

El dióxido de titanio es frecuentemente utilizado en superficies fotocatalíticamente activas, hidrofílicas y autolimpiantes.[26-28] Esto se debe a varias de sus atractivas características: es un semiconductor fotocatalíticamente activo en el rango UV de la luz (Eg = 3,2 eV), es inerte química y biológicamente, y se produce de manera sencilla.[17; 29] Al ser iluminado con luz UV ($h\nu$ de energía mayor a 3,2 eV), en el TiO_2 ocurre la reacción 3.1:[27]

$$TiO_2 + h\nu \longrightarrow e^- + hueco^+ \qquad \textbf{Ecuación 3.1}$$

Luego de absorber los fotones incidentes, los electrones son excitados desde la banda de valencia hacia la banda de conducción dejando huecos positivos en la banda de valencia. Estos portadores de carga pueden recombinarse, radiativamente o no radiativamente, o quedar atrapados y reaccionar con electrones dadores o aceptores de especies químicas que estén adsorbidas en la superficie del material fotocatalítico. Así, estas especies adsorbidas pueden oxidarse. La competencia entre estos dos procesos (recombinación vs. reacción) es lo que determina la eficiencia de fotocatálisis.[27] En medio acuoso y presencia de oxígeno atmosférico, los electrones y huecos pueden dar lugar a las reacciones 3.2 y 3.3:[30]

$$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^- \qquad \textbf{Ecuación 3.2}$$

$$H_2O + hueco^+ \longrightarrow OH\cdot + H^+ \qquad \textbf{Ecuación 3.3}$$

La actividad fotocatalítica de este semiconductor se ve incrementada en sistemas mesoestructurados y accesibles que permiten la difusión de moléculas hacia los centros

superficiales activos. En bibliografía se reportó que películas mesoporosas ordenadas poseen mayor actividad fotocatalítica con respecto a películas con porosidad textural.[2; 8; 17; 31-33] En líneas generales, la actividad fotocatalítica del TiO_2 está relacionada con el arreglo de poros, la morfología de la matriz porosa cristalina y el tamaño de cristalita.[2-3; 34-36] Coincidentemente, todos estos parámetros son fuertemente dependientes de la temperatura de tratamiento térmico utilizado. Casi todos los estudios de fotocatálisis con TiO_2 están enfocados en sus formas cristalinas (anatasa y, en menor medida, rutilo), ya que es comúnmente aceptado que la fase amorfa contiene alta concentración de defectos que funcionan como centros de recombinación rápida del par electrón-hueco que lo vuelve inactivo.[37-40] De esta forma, las investigaciones sobre la actividad fotocatalítica de TiO_2 amorfo son acotadas y se limitan al óxido procesado como nanopartículas.[28; 39] El trabajo de Vargas *et al*.[28] muestra que el TiO_2 amorfo, previamente irradiado con luz UV, resulta tóxico para la bacteria *Escherichia coli*. Por su parte, el trabajo de Tanaka *et al.*[39] sugiere que las formas hidratadas de óxidos metálicos, como los encontrados en perovskitas laminares, frecuentemente exhiben actividades marcadamente mayores que sus formas cristalinas,[41-42] como demostró para el caso de TiO_2.

En este capítulo del presente trabajo de tesis, se investigaron los cambios estructurales de PDMTs moldeados con el copolímero dibloque Brij 58 ($[CH_3(CH_2)_{15}(CH_2CH_2O)_{20}OH]$) en función del tratamiento térmico (temperatura, secuencia de tratamientos). El molde elegido produce PDMTs con distancia interporo y poros más pequeños que los moldeados con F127, pero con el mismo arreglo inicial de poro (cúbico $Im\bar{3}m$), permitiendo una comparación directa entre ambos sistemas.

3.2 Preparación de las muestras y técnicas utilizadas

3.2.1 Depósito de las películas y tratamiento térmico

La obtención de las películas utilizadas en este capítulo fue análoga a lo presentado en el Capítulo 2. En este caso se utilizaron como sustratos vidrio (V) y silicio (S). El tratamiento posterior al depósito fue diferente y se describe a continuación.

Las películas depositadas sobre los sustratos arriba mencionados fueron estabilizadas y calcinadas en etapas consecutivas. Los pasos de estabilización consistieron en ubicar las muestras en una cámara de HR 50% durante 30 minutos, en una estufa a 60 °C durante 30 minutos y en otra a 130 °C durante 30 minutos. En este punto, para obtener películas más gruesas, las muestras fueron estabilizadas a 200 °C durante 30 minutos; de esta forma, se logra depositar una segunda capa evitando que se dañe la primera.[43] Esta segunda capa se trató igual que la primera capa hasta 200 °C para luego depositarse una tercera capa, la cual fue estabilizada hasta 130 °C. Estos sistemas fueron finalmente tratados a las siguientes

temperaturas de calcinación: 200, 250, 300, 325, 350 ó 375 °C durante 2 horas (denominado "2h") con una rampa de calentamiento de 2 °C min^{-1} desde 130 °C. Luego de la calcinación a 350 °C, algunas de las muestras fueron tratadas a 375, 400 ó 450 °C durante 15 minutos para inducir la cristalización del TiO_2.[4] A este tratamiento se lo denominó *flash* ("F"). En su conjunto, estos tratamientos fueron diseñados para producir condiciones en las cuales la velocidad de cristalización del dióxido de titanio sea mayor que la velocidad de deterioro de la estructura ordenada debido a la difusión de materia.[44] Las muestras tratadas a 200 y 250 °C fueron sumergidas en etanol por 48 horas para extraer el surfactante remanente antes de las mediciones.

3.2.2 Caracterización

3.2.2.1 Espesor y porosidad mediante PEA

La técnica porosimetría elipsométrica ambiental, presentada en el Capítulo 2, permitió determinar espesores, tamaño de poros y volúmenes porosos de las películas obtenidas.

3.2.2.2 Estructura porosa mediante TEM y SEM

El uso de microscopías electrónicas permitió corroborar el ordenamiento de los poros como así también evidenciar la presencia de cristalinidad del TiO_2 mediante difracción de electrones de área seleccionada (SAED por su sigla del inglés S*elected Area Electron Diffraction*). La preparación de las muestras para realizar las mediciones fue descripta en el Capítulo 2.

Además, se pudo cuantificar la proporción de distintos elementos químicos en las PDMTs utilizando un microscopio electrónico Philips 515 equipado con EDS (por su sigla del inglés *Energy Dispersive Spectroscopy*, CAC – CNEA). Para este estudio, las películas fueron raspadas del sustrato y depositadas sobre cinta de carbón adhesiva.

3.2.2.3 Cristalinidad mediante difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X (XRD por sus sigla del inglés *X-Ray Diffraction*) se registraron en un difractómetro PANalytical Empyrean, usando radiación Cu Kα radiación (λ = 1,54 Å), un ángulo de incidencia respecto a la muestra de 1°, una ranura de divergencia de 0,38 mm y una máscara de 15 mm. Un monocromador fue posicionado entre la muestra y el detector. Los difractogramas fueron medidos en el rango de 2θ 22,5° - 28° con un paso de 0,025° y 5 s de adquisición por paso. El rango seleccionado corresponde a la señal de los planos (101) de la fase cristalina anatasa (JCPDS 21-1272), que es el pico de difracción más intenso y que puede

observarse con claridad para este tipo de PDMT en el rango de temperaturas estudiado. Las estimaciones del tamaño de cristalita se realizaron a través del uso de la ecuación de Scherrer[45] (Ecuación 3.4):

$$D = \frac{0{,}94\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \textbf{Ecuación 3.4}$$

Donde *D* corresponde al tamaño de cristalita calculado a partir del pico de difracción asignado, β es el ancho (expresado en 2θ) a media altura de dicho pico de difracción, θ es la posición (expresada en θ) del pico analizado. En esta ecuación, los ángulos deben expresarse en radianes.

3.2.2.4 Cristalinidad mediante espectroscopía Raman

Las mediciones de espectroscopía Raman se realizaron en un sistema Horiba LabRAMHR Raman (Horib aJobin Yvon) en CAC, CNEA por la Lic. M. M. Zalduendo. Como fuente de excitación se usó un láser de Ar^+ con λ =514,5 nm (con potencia de salida de 8 mW). El láser fue enfocado con un objetivo de magnificación 100x resultando en un punto de iluminación de diámetro ~2 µm. Los espectros fueron registrados en el rango 100 a 800 cm^{-1}, rango que incluye las vibraciones del TiO_2 cristalino,[46-48] con un detector CCD. Se utilizó un monocromador rejilla de 1800 líneas mm^{-1} obteniéndose una resolución de 1 cm^{-1}. Las condiciones de adquisición consistieron en 3 acumulaciones de 10 s cada una. Cada muestra se analizó midiendo en diferentes puntos, para comprobar la homogeneidad espacial de las estructuras obtenidas.

3.2.3 Comportamiento fotocatalítico

Para estudiar el comportamiento fotocatalítico de las películas de TB, se realizaron medidas de degradación del colorante Azul de Metileno (AM). Las PDMTs fueron sumergidas en 2,75 ml de una solución acuosa de AM 5 µM en cubetas de cuarzo para espectroscopía UV-vis de 3 ml de capacidad (lado $l = 1\ cm$). Se mantuvieron en la oscuridad durante 2 horas para garantizar el acceso de la solución a toda la película. La degradación de AM se llevó a cabo irradiando las muestras desde la parte superior de las cubetas, manteniendo las muestras sumergidas y la solución bajo agitación magnética. Como fuente de radiación se utilizó una lámpara UV (lámpara germicida UV MP Lamp®, 15 W) cuyo espectro se muestra en la Figura 3.1.

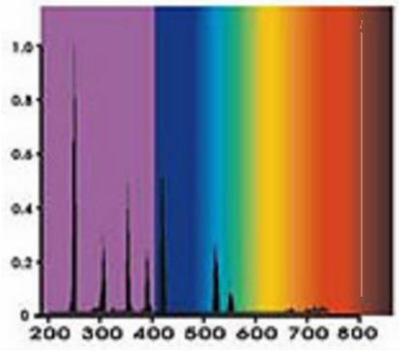


Figura 3.1. Espectro de emisión de la lámpara UV germicida.[49]

La lámpara fue posicionada a una distancia fija (6,2 cm) de todas las muestras para asegurar que recibieran la misma cantidad de luz. La irradiación se llevó a cabo dentro de una cámara cerrada cuyo interior se encontraba recubierto con papel de Al, de forma de evitar el acceso de luz proveniente del ambiente. Una fotografía del arreglo experimental se muestra en la Figura 3.2.

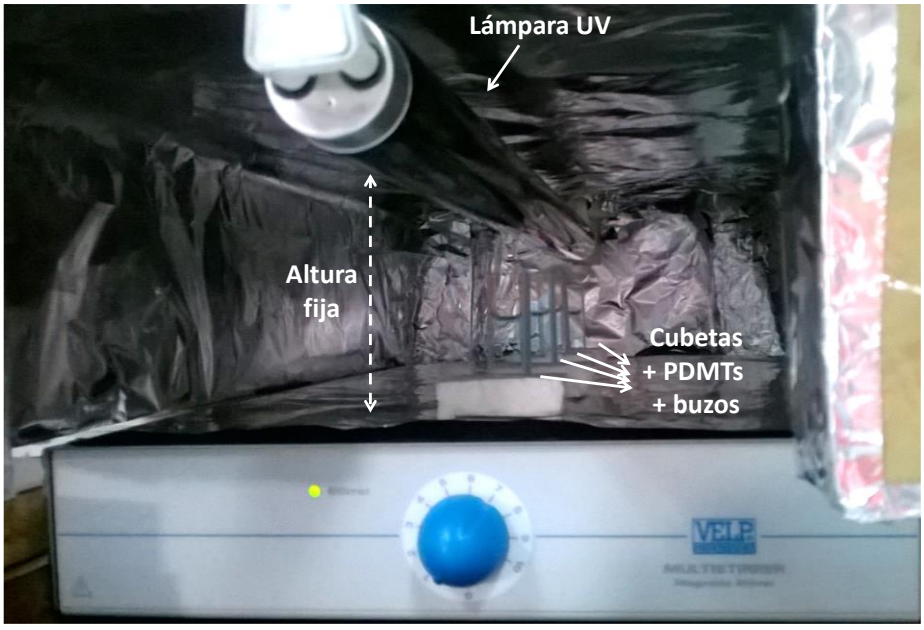


Figura 3.2. Arreglo experimental para el estudio de la degradación de AM mediante fotocatálisis con PDMTs.

Se utilizó un espectrofotómetro Agilent 8453 en modo transmisión para registrar la absorbancia de la solución sobrenadante de AM en función del tiempo de irradiación en intervalos de 10 minutos. La cantidad de AM degradada (expresada en μmol de AM por cm^2 de película) se determinó a partir de la disminución de la absorbancia de la solución sobrenadante a 662 nm,

utilizando la ecuación de Lambert-Beer, con ε = 73004 M^{-1} cm^{-1} (para λmax = 662 nm), y se normalizó por el área geométrica de PDMT sumergida ($área_{PDMT}$), según la Ecuación 3.5.[4]

$$Degradación = \frac{(A_0 - A_t)Vol}{\varepsilon . l . área_{PDMT} . n . 10^{-6}}$$ **Ecuación 3.5**

Donde A_0es la absorbancia inicial de la solución, luego de las 2 horas de inmersión en oscuridad, A_t es la absorbancia al tiempo t de irradiación, ambas a λ = 662 nm, n el número de capas de la PDMT y Vol es el volumen de solución utilizado (expresado en dm^3).

Como control, se expuso la solución de AM bajo la luz UV, en las condiciones ya descriptas. En este caso, se determinó la cantidad total degradada por fotólisis.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Evolución del orden poroso y del espesor

Los materiales estudiados en este capítulo fueron primeramente caracterizados por las técnicas mostradas en el Capítulo 2. Varios trabajos previos estudiaron esta evolución para las PDMTs, pero generalmente sólo analizaron una parte del proceso: o bien los primeros minutos luego del depósito[23] o bien la cristalización de la fase anatasa.[6; 21] En esta tesis, en cambio, se estudió la evolución desde el momento del depósito hasta la temperatura final de tratamiento. Con los resultados obtenidos se corroboró mediante TEM, SEM y SAXS que el sistema TB presentó una estructura porosa tipo cúbica centrada en el cuerpo $Im\bar{3}m$, cuyos planos de poros (110) están orientados paralelos al sustrato, para todas las temperaturas estudiadas. Además, estos resultados evidenciaron que, luego del tratamiento a 350 °C, el punto de difracción correspondiente a los planos de poros (110) es más difícil de ver, lo que indica que el orden de los poros se pierde parcialmente en el eje z debido a la contracción uniaxial sufrida por las películas al aumentar la temperatura. Dicha contracción resultó ser independiente del sustrato y uniforme a lo largo del espesor, como se mostró en la Figura 2.33.

3.3.2 Evolución de la porosidad y del tamaño de poro

El procedimiento de tratamiento térmico elegido (descrito en la Sección 3.2.1) previene que colapsen las paredes delgadas de la estructura mesoporosa cuando las mismas son tratadas a temperaturas superiores a los 350 °C, lo cual es una mejora respecto a resultados previos reportados en bibliografía.[23] En particular, este comportamiento es similar al reportado por Grosso *et al*.[6] para el caso de PDMTs moldeadas con Pluronic F127 el cual produce poros de aproximadamente el doble de diámetro que los estudiados en este capítulo, que están en el rango 3-6 nm dependiendo de la temperatura máxima alcanzada.

La temperatura tiene influencia en la porosidad y en el tamaño de poro de los materiales mesoporosos.[2; 6] Para estudiar el efecto sobre muestras moldeadas con Brij58, se realizaron mediciones de PEA. Las isotermas de adsorción-desorción de agua obtenidas se presentan en la Figura 3.3 para muestras preparadas sobre silicio y vidrio.

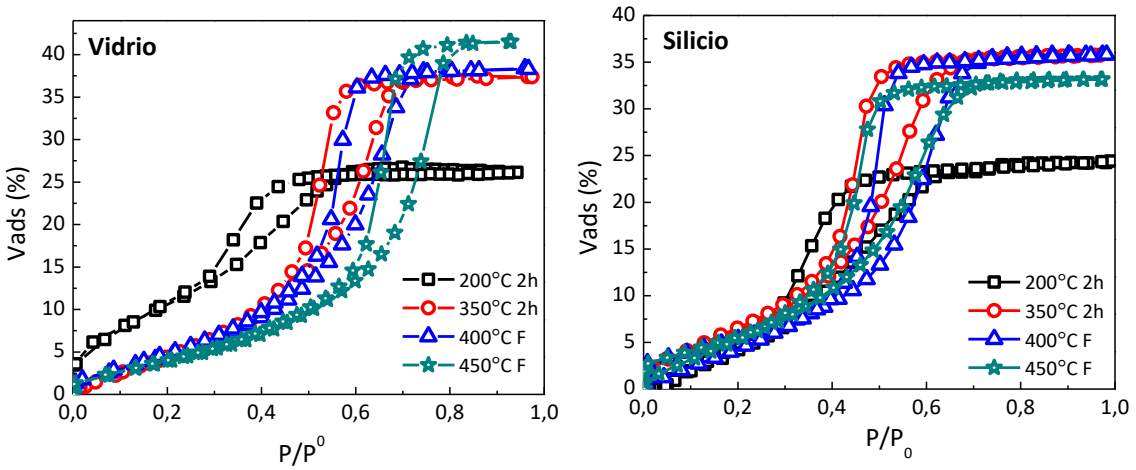


Figura 3.3. Isotermas de adsorción-desorción de agua para los sistemas TB sobre vidrio (izquierda) y sobre silicio (derecha) tratados a 200 y 350 °C por 2 horas y a 400 y 450 °C con tratamiento Flash.

El volumen poroso (Figura 3.3 y Tabla 3.1) fue similar para casi todas las muestras tratadas térmicamente a temperaturas mayores que 250 °C: 38 % para muestras depositadas sobre vidrio y 33 % para muestras preparadas sobre silicio. Las muestras tratadas a 200 °C y luego inmersas en EtOH para extraer el molde presentaron un menor volumen poroso (aproximadamente 25 %); este comportamiento se atribuye al menor grado de contracción de la estructura que da lugar a óxidos menos accesibles (Figura 2.33). Para todas las películas estudiadas se observó un ciclo de histéresis (isoterma tipo IV), que está relacionado con la condensación capilar en mesoporos.[50-51] Para muestras preparadas sobre vidrio, las isotermas presentaron ciclos de histéresis que cambiaron gradualmente desde la forma tipo H2 (que indica la presencia de poros conectados por aperturas más pequeñas, o estructura de poros tipo cuello de botella) hacia la forma tipo H1

(geometría de poros cilíndricos);[51] esta variación en la forma de la isoterma fue previamente asociada con la generación de una estructura más contraída usualmente llamada *grid-like* en la literatura.[2; 4; 6] Tendencias similares fueron observadas previamente para películas de TiO_2 mesoporoso con poros más grandes y paredes más gruesas, moldeadas con F127, tanto en el grupo donde se desarrolló esta tesis como en la literatura.[4-5; 9; 52] Este cambio estructural fue mucho más marcado entre 400 y 450 °C para muestras depositadas en vidrio y no se observó para muestras preparadas sobre sustratos de silicio. Estas diferencias indican que el sustrato tiene impacto directo sobre la evolución de las paredes de TiO_2.

En la Tabla 3.1 se reúnen los resultados obtenidos por PEA para las PDMTs moldeadas con TB en función del sustrato y de la temperatura de tratamiento.

Tabla 3.1. Volumen poroso, diámetro de poro (D_{poro}) y diámetro de cuello (D_{cuello}) en función del sustrato y de la temperatura de calcinación.

Temperatura (°C)	Vidrio			Silicio		
	VP(%)	D_{cuello}(nm)*	D_{poro}(nm)*	VP(%)	D_{cuello}(nm)*	D_{poro}(nm)*
200-2h	26	1,7 ± 0,2	2,6 ± 0,2	24	1,7 ± 0,2	2,8 ± 0,8
250-2h	36	2,0 ± 0,2	2,8 ± 0,2	30	1,7 ± 0,2	2,0 ± 0,8
300-2h	35	2,6 ± 0,5	2,9 ± 0,8	30	2,2 ± 0,4	3 ± 1
325-2h	42	3,4 ± 0,8	4,4 ± 0,8	30	2,6 ± 0,6	4 ± 1
350-2h	37	3,8 ± 0,8	5 ± 1	35	2,5 ± 0,4	3,5 ± 0,7
375-2h	41	5 ± 1	7 ± 2	35	3,1 ± 0,6	4,4 ± 0,7
375-F	37	5 ± 1	7 ± 2	34	3,1 ± 0,6	4,4 ± 0,7
400-F	38	5 ± 1	6 ± 2	36	2,5 ± 0,6	4 ± 1
450-F	41	6 ± 1	8 ± 2	33	2,8 ± 0,6	4 ± 1

*Las incertezas se estimaron considerando el ancho de pico a media altura de la distribución de tamaños de poros y cuellos.

A partir del análisis de las isotermas basado en la ecuación de Kelvin,[53] se observó un incremento en los tamaños de poro y cuello con la temperatura. Sobre sustratos de Si, el diámetro de poro cambió de 2 a 4 nm y el diámetro de cuello cambió de 1,7 a 3 nm. Para las películas depositadas sobre vidrio, se pudo observar un desplazamiento más pronunciado de las ramas de adsorción y desorción, indicando una variación más significativa en los tamaños de poro y cuello con la temperatura y el cambio hacia un arreglo de poro más contraído. Sobre este sustrato, el diámetro de poro cambió de 2,6 a 8 nm y el diámetro de cuello cambió de 1,7 a 6 nm. No obstante, es importante notar que los valores obtenidos para muestras que presentan ciclos de histéresis tipo H1 (las tratadas a altas temperaturas) no son buenos indicadores del tamaño real de los poros ya que estos presentan una geometría cilíndrica, que no es tenida en cuenta por la ecuación de Kelvin, que supone poros esféricos. No obstante los valores mostrados en la Tabla 3.1 se calcularon con fines comparativos y apuntan a abarcar los sistemas que presentaron

isotermas con ciclos de histéresis H2, H1 e intermedios. En el caso de ciclos de histéresis H1 puro, el valor de diámetro del poro cilíndrico debería calcularse desde la rama de desorción ya que es el proceso que ocurre en el equilibrio.[30; 54-55]

La diferencia en el efecto del tratamiento térmico sobre la estructura mesoporosa para los dos sustratos puede atribuirse a la competencia entre dos procesos: la cristalización en la escala atómica y los cambios debidos a difusión de masa en la escala nanométrica.[44] Previamente fue reportado que estos dos mecanismos tienen energías de activación con el mismo orden de magnitud para el sistema de TiO_2 moldeado con P123.[44] El proceso de cristalización en las PDMs de TiO_2 moldeadas con Brij 58 será discutido más adelante.

3.3.3 Evolución térmica de las paredes de TiO_2

La caracterización por microscopía electrónica se realizó a fin de seguir los cambios locales en la porosidad y la estructura de la pared de óxido en función de la temperatura. Los resultados obtenidos mediante TEM y SAED se presentan en la Figura 3.4, y las imágenes de la superficie obtenidas por SEM pueden verse en la Figura 3.5.

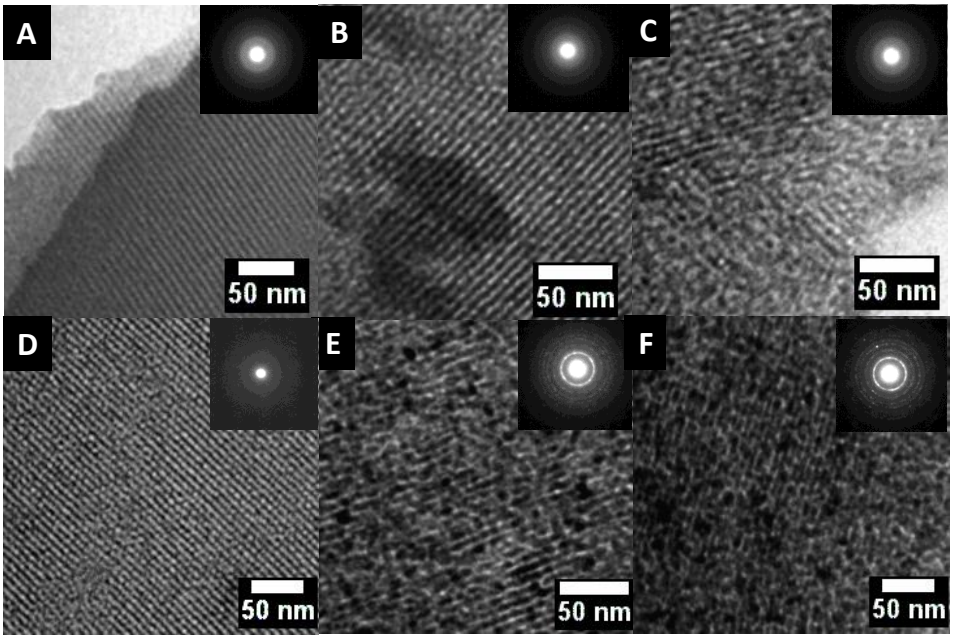


Figura 3.4. Imágenes obtenidas mediante TEM y diagramas obtenidos mediante SAED (*insets*) de PDMTs moldeadas con Brij 58: tratadas a (A) 200 °C, (C) 350 °C y (C) 400 °C depositadas sobre vidrio; y a (D) 200 °C, (E) 350 °C y (F) 400 °C depositadas sobre silicio.

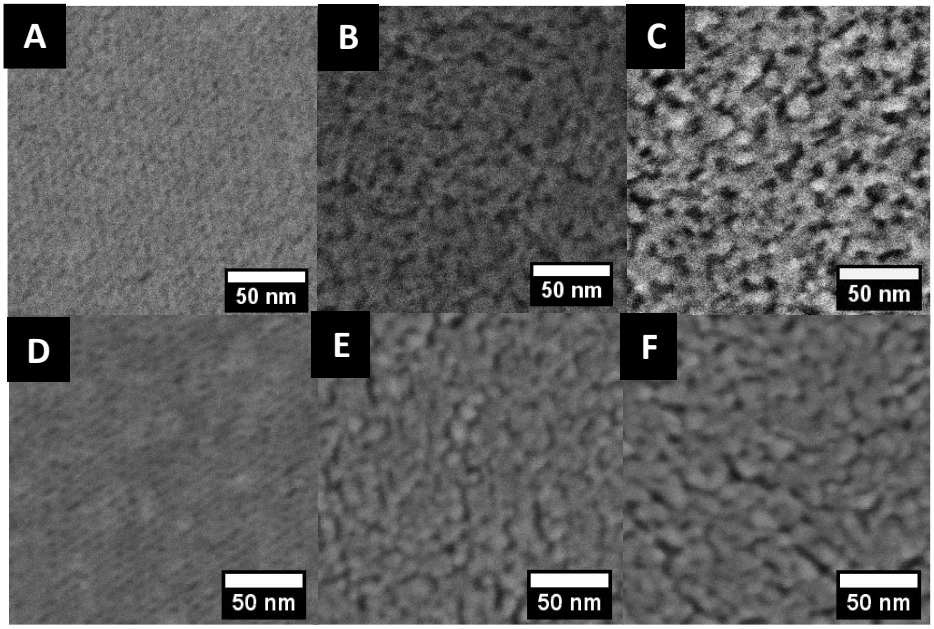


Figura 3.5. Imágenes obtenidas mediante SEM de PDMTs moldeadas con Brij 58: tratadas a (A) 200 °C, (B) 350 °C y (C) 400 °C depositadas sobre vidrio; y a (D) 300 °C, (E) 400 °C y (F) 450 °C depositadas sobre silicio.

A partir de las imágenes presentadas, queda claro que tanto las muestras depositadas sobre silicio como sobre vidrio presentaron arreglos de mesoporos bien ordenados compatibles con la estructura cúbica $Im\bar{3}m$ para todas las temperaturas ensayadas, en concordancia con los resultados de SAXS-2D presentados en la Figura 2.25 del Capítulo 2. En el caso del sustrato de silicio, se evidenció la presencia de cristales de anatasa, que se observan como puntos oscuros en las paredes de TiO_2 para muestras tratadas a $T \geq 350$ °C, lo que coincide con la aparición de puntos de difracción de anatasa en los diagramas de SAED (*insets* de la Figura 3.4 E y F). Para películas depositadas sobre vidrio, no se pudieron detectar cristales de anatasa por SAED a ninguna de las temperaturas estudiadas.

3.3.3.1 Estudios de cristalinidad por XRD

En el caso del TiO_2, la presencia de la fase cristalina anatasa se evidenció por la aparición del pico de difracción (101) a 2θ = 25,4° (JCPDS 21-1272); la Figura 3.6 exhibe los resultados obtenidos por XRD.

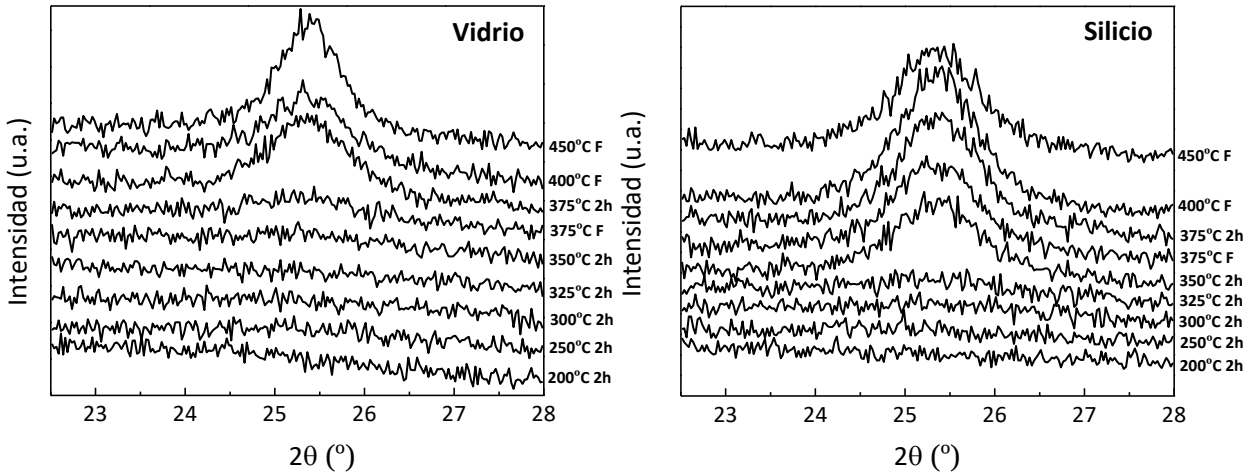


Figura 3.6. Difractogramas obtenidos mediante XRD de las muestras TB preparadas sobre vidrio (izquierda) y sobre silicio (derecha) tratadas desde 200 hasta 450 °C (como se indica en las etiquetas); se muestra la región angular (101) del pico de difracción de la anatasa. Los difractogramas están desplazados en el eje de intensidad para mayor claridad.

En los difractogramas obtenidos, la fase cristalina se detectó en las muestras tratadas a partir de 350 °C para sustrato silicio, en concordancia con los resultados de SAED. Para las muestras depositadas sobre vidrio, el pico de anatasa se obtuvo para tratamientos desde 375 °C (2 h). Esta aparente contradicción con los resultados de SAED puede ser atribuida a la diferencia respecto a la cantidad de muestra estudiada por cada técnica: SAED colecta información de ~ 1 μm^3 de muestra mientras que la información obtenida por XRD proviene de áreas mucho mayores (~ 1 cm^2). La diferencia en la temperatura de cristalización del TiO_2 en función del sustrato fue previamente reportada para titania moldeada con F127, y fue atribuida a la difusión de Na^+ desde el sustrato de vidrio, que retrasa el proceso de cristalización.[8]

3.3.3.2 Determinación de cristalinidad mediante espectroscopía Raman

Para comprender mejor el comportamiento de la cristalización, se realizaron estudios de espectroscopía Raman en los mismos sistemas. En trabajos previos, fue posible estudiar la simetría local de los centro de Ti (IV) y cuantificar de manera precisa la fracción cristalina de las paredes inorgánicas por análisis de la estructura de prepicos en los espectros XANES de Ti. Esta técnica demostró que, para TiO_2 moldeado con F127, hay presente una pequeña fracción de dominios tipo anatasa, incluso en casos para los cuales no se registran picos de anatasa en patrones de XRD.[8] En esta tesis, la espectroscopía Raman fue usada con el mismo propósito:

obtener información acerca del entorno local de los centros de Ti (IV), lo cual está íntimamente relacionado con el grado de cristalización del TiO_2, mediante el estudio de las vibraciones Ti-O.[46] De hecho, los espectros Raman proveen mejor visión de la estructura cristalina con respecto a técnicas de difracción y son utilizados como referencia para la detección de la presencia de fases de titania cristalina.[46] Los espectros Raman obtenidos se presentan en la Figura 3.7.

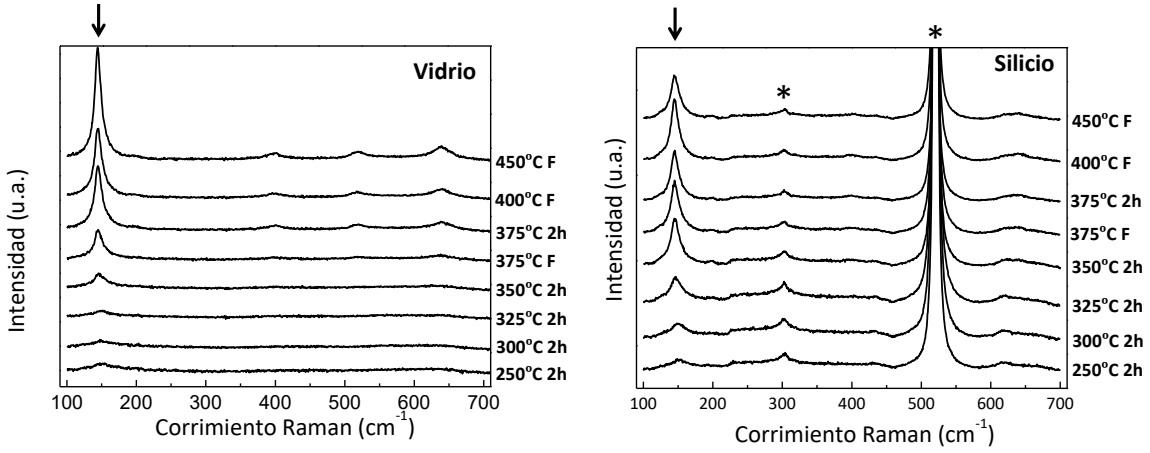


Figura 3.7. Espectros Raman de las muestras TB preparadas sobre vidrio (izquierda) y sobre silicio (derecha) tratadas desde 250 hasta 450 °C (como se indica en las etiquetas). La señal marcada con ↓ corresponde al modo E_g (υ_6) de la anatasa, y las señales marcadas con * corresponden al sustrato de Si. Los espectros están desplazados en el eje de intensidad para mayor claridad.

En todas las muestras se puede identificar la señal de anatasa más intensa, que corresponde al modo activo en Raman E_g (υ_6). De todas formas, para temperaturas mayores, la señal E_g es más intensa y más señales son visibles en el espectro, indicando un mayor grado de cristalinidad. Es importante remarcar que no se detectaron señales de la fase rutilo, como era esperado.[47; 56] La banda E_g (υ_6) está ubicada a 144 cm^{-1} para un cristal de TiO_2 de anatasa pura,[57] y se demostró que, cuando el tamaño del cristal disminuye, el ancho a media altura (FWHM) de esa banda aumenta, su posición se desplaza hacia mayores números de onda, y que su intensidad decrece.[47-48]

3.3.3.3 Cristalinidad: correlación entre los resultados de XRD, Raman y PEA

Los tamaños de cristalita fueron calculados a partir de las mediciones de XRD aplicando la ecuación de Scherrer (Ecuación 3.4) para el pico (101). Por otro lado, los datos Raman puede combinarse con los datos de XRD para predecir el tamaño de cristal de pequeños cristales de anatasa que no pueden ser detectados por XRD, utilizando una ecuación empírica que tiene en cuenta el ancho y la posición del pico Raman en la muestra estudiada y en un monocristal de anatasa.[46; 48; 58-59] Los tamaños de dominios cristalinos calculados a partir de ambas técnicas se muestran en la Figura 3.8.

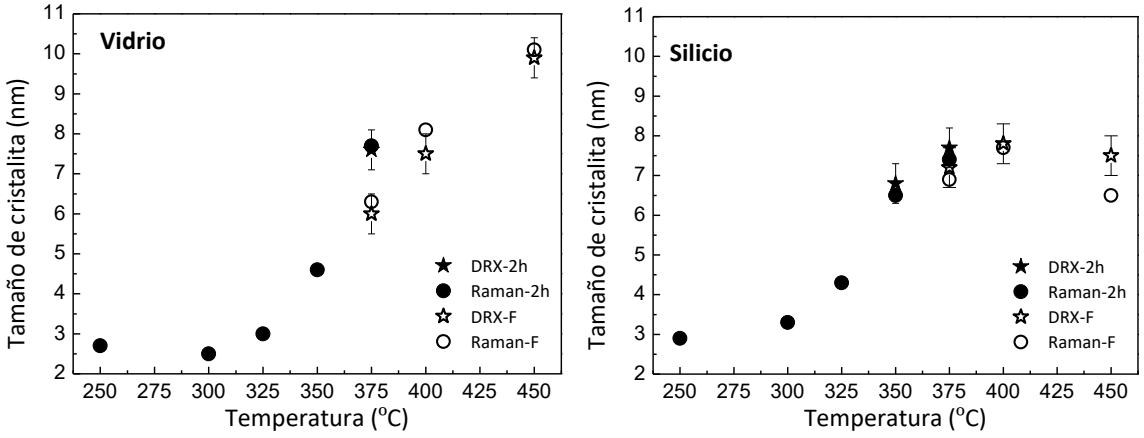


Figura 3.8. Tamaño de cristalita de las PDMTs moldeadas con Brij 58 depositadas sobre vidrio (izquierda) y sobre silicio (derecha) obtenidos a partir de los espectros de XRD y Raman.

Como se observa en los gráficos de la Figura 3.8, los nanocristales de anatasa crecen luego de alcanzar la temperatura de transición para cada sustrato y permanecen a casi el mismo tamaño a temperaturas más altas. El mayor tamaño de dominio cristalino se encontró para ambos sustratos en el rango 8-10 nm, mayor que el grosor de la pared (de entre 2 y 3 nm, como se estimó en el Capítulo 2) y similar a los obtenidos en películas moldeadas con Pluronic F127 (tamaño de cristalita desde 7 a 8,5 nm)[8] o con P123 (valores entre 8,5 y 10 nm)[44; 60] tratados a temperaturas similares sobre sustratos de Si.

El cambio más remarcable en los tamaños de cristalita, que se detectaron mediante Raman, comienza en 300 ó 325 °C según se trate de sustrato de silicio o vidrio, respectivamente. Esas temperaturas de transición son menores que las determinadas por XRD (350 °C para Si y 375 °C para vidrio). La diferencia entre las técnicas de Raman y XRD consiste en la mínima extensión del orden tipo cristalino que puede generar una señal detectable. En particular, la espectroscopía Raman es capaz de detectar orden de corto alcance, lo que significa que se detecta la presencia de dominios tipo anatasa a menor temperatura que con XRD; análogamente a lo detectado mediante XANES, como demostraron Angelomé *et al*.[8]

Es significativo notar que para muestras preparadas sobre vidrio, el tamaño de dominio cristalino medido por ambas técnicas aumentó desde aproximadamente 8 nm a 400 °C a más de 10 nm a 450 °C (Figura 3.8). Este comportamiento se puede relacionar con la evolución del orden mesoporoso propuesta a partir de las medidas de PEA (Figura 3.3). La estructura $Im\bar{3}m$ (relacionada con isotermas tipo H2) presenta una alta restricción para el crecimiento de cristales. Por el contrario, una estructura con poros cilíndricos (relacionada con isotermas tipo H1) permite el crecimiento cristalino por sinterizado por difusión en la dirección paralela a los canales, formados por el reordenamiento de poros ordenados cúbicamente. Un fenómeno similar fue observado previamente para mesoestructuras de titania con poros más grandes.[4; 20] Para muestras preparadas sobre Si, el tamaño de los dominios cristalinos permaneció casi

constante desde 375 °C, indicando que la estructura de poros $Im\bar{3}m$ se conservó incluso a las temperaturas más altas utilizadas y que posiblemente restringe el crecimiento de los cristales de anatasa. La conservación de la estructura cúbica mesoporosa con el tratamiento térmico tipo *flash,* que se mostró previamente mediante PEA, puede estar relacionada con el hecho de que aparecen nanocristales de anatasa a menores temperaturas. Estos nanocristales generan paredes más rígidas que las obtenidas para PDMTs preparadas sobre vidrio, cuyas paredes tienen un carácter más amorfo a la misma temperatura.

Varios autores han propuesto que el efecto de la difusión de Na^+ desde sustratos de vidrios hacia la matriz de TiO_2 retrasa la formación de anatasa.[8; 25; 56; 61] En base a estos resultados, se planteó que los iones Na^+ difunden dentro del óxido y reemplazan algunos de los enlaces fuertes Ti-O-Ti con enlaces más débiles Ti-O-Na. Para corroborar esta hipótesis se realizaron mediciones de EDS de las distintas películas estudiadas en este capítulo. Para las películas depositadas sobre Si, no se observaron señales correspondientes al Na, como era de esperarse. No obstante, las señales del Na fueron observadas en las muestras depositadas sobre vidrio, para todas las temperaturas estudiadas.[62] Teniendo en cuenta estos resultados, es posible explicar el carácter más amorfo obtenido en las PDMTs depositadas sobre vidrio respecto de las depositadas sobre Si. Por otro lado, el mayor tamaño de cristalita obtenido en PDMTs depositadas sobre vidrio respecto de sobre silicio se atribuye al mismo fenómeno.[63]

Otra observación interesante, para ambos sustratos, está relacionada con la diferencia en el comportamiento de cristalización para muestras preparadas por tratamientos térmicos *flash*. Para muestras preparadas sobre Si, el tamaño de dominio cristalino final se alcanza luego de 2 horas a 350 °C, por lo que un tratamiento térmico flash adicional a mayores temperaturas o el tratamiento de 2 horas a 375 °C no significan un cambio en el tamaño de cristalita, incluso aunque la fracción total de cristalinidad aumente.[8] De hecho, ambos tratamientos a 375 °C (F y 2h) generan aproximadamente el mismo tamaño de cristalita (aproximadamente 8 nm). Para muestras preparadas sobre vidrio, el tratamiento de 375 °C 2h parece ser suficiente para obtener el máximo tamaño de cristalita para muestras con orden mesoporoso $Im\bar{3}m$ (alrededor de 8 nm). Por otro lado, cuando la película pasa a estar más contraída (T > 400 °C), los cristales de anatasa pueden crecer durante el tratamiento *flash* hasta los 10 nm. Estos tamaños de cristalita son mayores al grosor esperado de la pared, lo cual evidencia la posibilidad del crecimiento anisotrópico de la anatasa debido a la presencia de canales a altas temperaturas.[20]

Paralelamente, el Dr. Lionello demostró en su tesis doctoral que las propiedades mecánicas de las PDMTs moldeadas con Brij 58 dependen fuertemente de la temperatura y del sustrato, y lo atribuye a las diferencias estructurales y de cristalinidad aquí presentadas.[25] En particular observó que el módulo elástico de las PDMTs depositadas sobre Si crece conforme aumenta la temperatura. Las películas depositadas sobre vidrio, en cambio, presentaron un valor máximo de módulo elástico en el rango 325-350 °C.

3.4 Fotocatálisis

Como se explicó en la Sección 3.1, la incidencia de luz UV sobre el TiO_2 genera pares e^--hueco$^+$ con energía suficiente para degradar oxidativamente a moléculas orgánicas adsorbidas en su superficie. En esta tesis se utilizó la degradación fotocatalítica de azul de metileno como reacción modelo para evidenciar el efecto de las diferentes cristalinidades de las PDMTs sintetizadas sobre su actividad fotocatalítica.

El AM en solución acuosa presenta coloración azul caracterizada por una banda en el rango visible del espectro electromagnético cuyo máximo se sitúa en 662 nm. En la Figura 3.9 se puede observar un espectro UV-vis típico de una solución de AM.

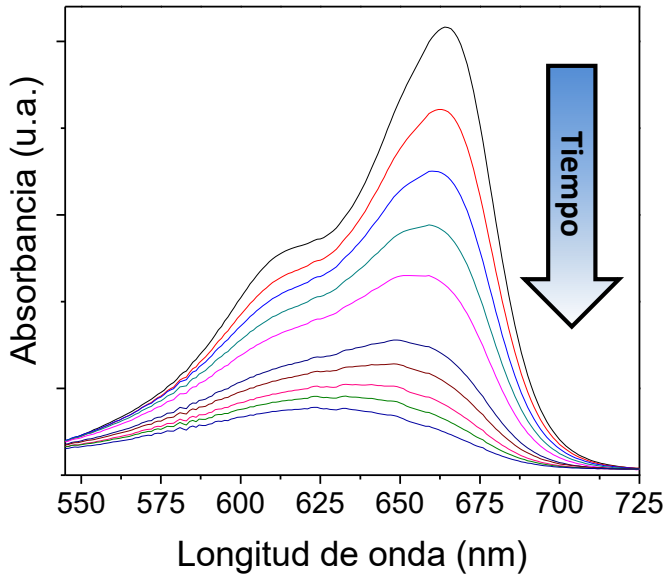


Figura 3.9. Evolución del espectro de absorción UV-visible de una solución de AM en contacto con una película TB-450-F-S durante su degradación en presencia de luz UV. El período de tiempo total de irradiación fue de 300 minutos. Los espectros tienen la línea de base corregida por el valor de absorbancia a 900 nm.

En su trabajo,[64] Wen y colaboradores estudiaron la degradación de AM mediante fotocatálisis con TiO_2, y propusieron que la misma se concreta por acción de los radicales OH· generados según la Ecuación 3.3. Análogamente, Violi, Sakatani y Angelomé estudiaron las aplicaciones de PDMTs como fotocatalizadores.[2; 4; 8]

Al sumergir las películas en la solución de AM, éste se adsorbe en la superficie del TiO_2. Como resultado, las PDMTs adquieren una coloración azulada. La cantidad de AM adsorbida corresponde aproximadamente a un 30% de la cantidad presente en la solución inicial. A medida que transcurre la fotocatálisis, las moléculas de AM adsorbidas se degradan en fragmentos más

pequeños que se intercambian con moléculas de AM de la solución en contacto con la muestra. Así, a medida que la fotocatálisis transcurre, va disminuyendo la coloración de la solución. Esto se evidencia como un descenso en la intensidad de su espectro de absorción. En esta tesis, se siguió el espectro de absorción de soluciones de AM en contacto con distintas PDMTs en función del tiempo de irradiación con luz UV. En la Figura 3.9 se muestra como ejemplo la evolución temporal de dicho espectro en presencia de la muestra TB-450-F-S. De la misma manera que para TB-450-F-S, se observó la degradación del color de misma solución de AM pero en contacto con las películas depositadas sobre vidrio tratadas a diferentes temperaturas. Para comparar sus eficiencias fotocatalíticas, se graficó la cantidad de AM degradado normalizado por el área geométrica película en contacto con la solución, calculada según la Ecuación 3.5, en función del tiempo de irradiación. Como caso control, se sometió al mismo proceso una solución de AM que no estuvo en contacto con una PDMT. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.10.

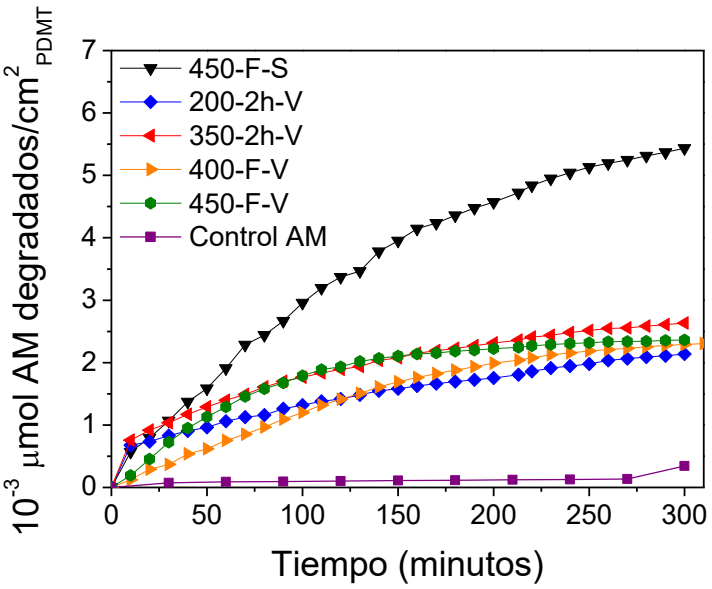


Figura 3.10. Cantidad de AM degradada por distintas PDMTs moldeadas con Brij 58 en función del tiempo de irradiación con luz UV.

Como se observa en el gráfico de la Figura 3.10, el control de AM no presenta degradación apreciable en el tiempo del experimento. En cambio, las soluciones que estuvieron en contacto con las PDMTs sí presentaron degradación apreciable del AM. En particular, se observó que la actividad fotocatalítica de las PDMTs depositadas sobre vidrio fue marcadamente menor que el del análogo sobre silicio. Para explicar la tendencia observada se deben tener en cuenta varios factores, entre ellos la accesibilidad y tamaño de cristalita.[4] Para los rangos de tamaños de cristalita de anatasa obtenidos en los materiales estudiados en esta tesis, se espera que la actividad fotocatalítica aumente conforme aumenta su tamaño.[34] En la Tabla 3.2 se resumen los valores de volumen poroso y tamaño de cristalita de las muestras analizadas.

Tabla 3.2. Volumen poroso y tamaño de cristalita para distintas PDMTs moldeadas con Brij 58 depositadas sobre vidrio (V) y silicio (S) calcinadas a distintas temperaturas.

Sistema	VP (%)	Tamaño cristalita (nm)
TB-450-F-S	32	7,5
TB-200-2h-V	35	No detectable
TB-350-2h-V	37	4,6
TB-400-F-V	38	7,5
TB-450-F-V	41	9,9

Como se desprende de los valores mostrados en la Tabla 3.2, las 5 muestras estudiadas presentaron accesibilidad similar (valores similares de VP), y los tamaños de cristalita de las películas depositadas sobre vidrio resultaron o bien más chicos o bien más grandes que el correspondiente a la película depositada sobre silicio. Entonces, frente a los valores de la Tabla 3.2 y el gráfico de la Figura 3.10, surgen dos interrogantes: (i) ¿por qué las películas depositadas sobre vidrio presentan actividades fotocatalíticas similares entre sí a pesar de que el tamaño de cristalita es diferente? y (ii) ¿por qué de las muestras tratadas a 450 °C, la depositada sobre silicio presenta mayor actividad fotocatalítica si tanto su tamaño de cristalita como su VP son menores que la de la muestra preparada usando vidrio como sustrato? Para responder ambas preguntas, resulta pertinente considerar no sólo el tamaño de cristalita sino también la cantidad total de la fase anatasa presente en el TiO_2 de cada sistema.[40] Esta magnitud se refleja inmediatamente en el número de sitios activos de anatasa. En base a los resultados obtenidos, se puede proponer entonces que la PDMT depositada sobre Si presenta mayor cantidad de cristales de anatasa en su estructura o, dicho de otra manera, menor proporción de TiO_2 amorfo. Tal como se discutió en la Sección 3.3.3.3, la diferencia principal entre el sustrato de silicio y el de vidrio es que el segundo posee iones Na^+ que difunden desde el sustrato hacia la matriz porosa impidiendo la formación de enlaces Ti-O. Si bien el tamaño de cristalita aumenta al aumentar la temperatura de calcinación, las cuatro películas en las que se utilizó vidrio como soporte se observó una menor eficiencia fotocatalítica que la muestra TB-450-F-S, lo que sugiere la presencia de menor cantidad total de anatasa. Con estos resultados se busca destacar la importancia de utilizar técnicas complementarias para caracterizar materiales, pues en casos como este, la sola determinación de tamaño de cristalita llevaría a conclusiones equivocadas, imponiendo limitaciones en el desarrollo de fotocatalizadores.

Un caso llamativo es el de la muestra TB200-2h-V en la cual no se detectó la presencia de cristales de anatasa pero cuyo comportamiento frente a la degradación del AM fue comparable al de las PDMTs en las que se observó la presencia de cristalinidad. En muchos trabajos se reportó que la actividad fotocatalítica está asociada a la presencia de anatasa y que la fase amorfa es inactiva.[2; 4; 8; 38; 65] No obstante, algunos autores observaron que la fase amorfa en su estado hidratado también presenta actividad fotocatalítica, ya sea por la presencia de defectos superficiales que favorecen la adsorción del analito como por la presencia de OH capaces de

formar radicales.[28; 37; 39; 66] Violi *et al.* y Angelomé *et al.* también reportaron actividad fotocatalítica apreciable para películas del sistema TF y TNM (en los cuales no se registró señal de anatasa por XRD), siendo ésta significativamente menor que para PDMTs más cristalinas.[4; 8] Si bien los mecanismos propuestos no han sido investigados en profundidad, estas observaciones permiten explicar los resultados aquí presentados.

3.5 Conclusiones

En este capítulo, se presentó la evolución térmica de películas delgadas de TiO_2 mesoporoso moldeado con Brij 58. Esta evolución se registró para películas preparadas sobre sustratos de vidrio y silicio, y se observaron claras diferencias en la cristalización y en la eficiencia fotocatalítica en función del sustrato.

Para todos los sistemas se obtuvieron isotermas de adsorción-desorción de agua de tipo IV, típica de materiales mesoporosos, con porosidades en el rango 25-35 %, dependiendo del tratamiento térmico. Para muestras preparadas sobre vidrio, las isotermas cambiaron gradualmente desde tipo H2 hacia H1 como consecuencia de la contracción de la mesoestructura; este cambio estructural fue muy marcado entre 400 y 450 °C. No obstante, este fenómeno no fue observado para muestras preparadas sobre sustratos de Si. Estas tendencias fueron reportadas por Sakatani *et al*[2]. y Violi *et al.*[4] para muestras de TF depositadas sobre silicio e ITO, respectivamente. Esta similitud es llamativa y permite concluir que la evolución estructural del TiO_2 mesoporoso no depende del tamaño de poro y espesor de la pared, partiendo de la misma mesoestructura cúbica $Im\bar{3}m$. Las diferencias observadas entre los dos sustratos en cuanto a la evolución del orden mesoestructura del TiO_2 son atribuidas a la cristalización en la escala atómica: este proceso ocurrió a menores temperaturas para muestras preparadas sobre Si que para las muestras preparadas sobre vidrio. En el caso de las muestras preparadas sobre Si, la rigidez temprana de las paredes de titania minimiza los cambios estructurales debidos a la difusión de masa. Para muestras preparadas sobre vidrio, por otro lado, la cristalización no se vio favorecida a bajas temperaturas. Esto se debe a la difusión de Na^+ desde el sustrato hacia la película que retrasa el proceso de formación de anatasa, que ya había sido propuesta y no demostrada para el sistema TF.[8] Es interesante notar que las dimensiones de los cristales de anatasa obtenidos (8-10 nm, a más altas temperaturas, validado por DRX y Raman cruzados) fueron más grandes que el grosor estimado de la pared (2-3 nm) pero que la mesoestructura fue mantenida. Esta característica constituye una evidencia de que el crecimiento de los cristales es anisotrópico y ocurre en la dirección perpendicular al sustrato. El tamaño de los cristales formados es similar al obtenido para PDMTs moldeadas con F127.[4; 8] Esto que sugiere que la restricción impuesta por el grosor de la pared no es condición suficiente para impedir el crecimiento cristalino, y que el mecanismo de formación de los cristales como así

también su dependencia con la temperatura es independiente del tamaño de poro y espesor de la pared en el rango analizado. A su vez, el tamaño de cristalita alcanza un valor máximo y se mantiene constante al aumentar la temperatura. Esto significa que el procedimiento de tratamiento térmico elegido previene un crecimiento masivo y, por lo tanto, evita que la estructura mesoporosa colapse incluso en el caso donde las películas contienen paredes delgadas y poros pequeños, preservando así la alta porosidad y las paredes nanocristalinas.

Finalmente, es importante notar que las PDMTs son nanocristalinas, con dominios cristalinos pequeños incluidos en un arreglo altamente poroso de poros pequeños y muy ordenados. Tales propiedades podrían ser explotadas para aplicaciones en fotocatálisis y celdas solares basadas en TiO_2.[4; 17; 36] En este aspecto, se evaluó la actividad fotocatalítica de las PDMTs moldeadas con Brij 58. Los resultados mostraron que las PDMTs depositadas sobre vidrio presentaron menor actividad fotocatalítica que sus análogos sobre silicio. Teniendo en cuenta las similitudes de cristalización con el sistema TF, es esperable que ambos presenten una tendencia equivalente, como pudo ser verificado.[4; 8] Como el tamaño de cristalita obtenido con los dos tipos de sustratos fue comparable, la diferencia de la eficiencia fotocatalítica se atribuye a una menor cantidad total de anatasa en las películas soportadas sobre vidrio ya que la difusión de Na^+ desde el sustrato retrasa la formación de cristales.

Este conocimiento de la relación entre procesamiento y propiedades finales de PDMTs con poros pequeños abre la posibilidad de diseñar y optimizar tratamientos térmicos para potenciales aplicaciones de estos sistemas.

3.6 Bibliografía

1. Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Crepaldi, E. L.; Grosso, D.; Sanchez, C., Block copolymer-templated mesoporous oxides. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003,** *8* (1), 109-126.

2. Sakatani, Y.; Grosso, D.; Nicole, L.; Boissière, C.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Sanchez, C., Optimised photocatalytic activity of grid-like mesoporous TiO_2 films: effect of crystallinity, pore size distribution, and pore accessibility. *J. Mater. Chem.* **2006,** *16* (1), 77-82.

3. Wang, J.; Li, H.; Li, H.; Zou, C.; Wang, H.; Li, D., Mesoporous TiO_2 thin films exhibiting enhanced thermal stability and controllable pore size: preparation and photocatalyzed destruction of cationic dyes. *ACS applied materials & interfaces* **2014,** *6* (3), 1623-31.

4. Violi, I. L.; Perez, M. D.; Fuertes, M. C.; Soler-Illia, G. J. d. A. A., Highly ordered, accessible and nanocrystalline mesoporous TiO_2 thin films on transparent conductive substrates. *ACS applied materials & interfaces* **2012,** *4* (8), 4320-30.

5. Lancelle-Beltran, E.; Prené, P.; Boscher, C.; Belleville, P.; Buvat, P.; Lambert, S.; Guillet, F.; Boissière, C.; Grosso, D.; Sanchez, C., Nanostructured Hybrid Solar Cells Based on Self-Assembled Mesoporous Titania Thin Films. *Chemistry of Materials* **2006,** *18* (26), 6152-6156.

6. Grosso, D.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Crepaldi, E. L.; Cagnol, F.; Sinturel, C.; Bourgeois, A.; Brunet-Bruneau, A.; Amenitsch, H.; Albouy, P. A.; Sanchez, C., Highly Porous TiO_2 Anatase Optical Thin Films with Cubic Mesostructure Stabilized at 700 °C. *Chemistry of Materials* **2003,** *15* (24), 4562-4570.

7. Wang, J.; Li, H.; Li, H.; Zuo, C.; Wang, H., Thermal Stability and Optimal Photoinduced Hydrophilicity of Mesoporous TiO2Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012,** *116* (17), 9517-9525.

8. Angelomé, P. C.; Andrini, L.; Calvo, M. E.; Requejo, F. G.; Bilmes, S. A.; Soler-Illia, G. J. A. A., Mesoporous Anatase TiO_2 Films: Use of Ti K XANES for the Quantification of the Nanocrystalline Character and Substrate Effects in the Photocatalysis Behavior. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007,** *111* (29), 10886-10893.

9. Bass, J. D.; Grosso, D.; Boissière, C.; Sanchez, C., Pyrolysis, Crystallization, and Sintering of Mesostructured Titania Thin Films Assessed by in Situ Thermal Ellipsometry. *Journal of the American Chemical Society* **2008,** *130* (25), 7882-7897.

10. Choi, S. Y.; Mamak, M.; Ozin, G. A.; Peiris, F. C., Exploring the thermal transformation of mesoporous titania using spectroscopic ellipsometry. *physica status solidi (a)* **2008,** *205* (4), 825-828.

11. González Solveyra, E.; Fuertes, M. C.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C., 2D-SAXS In Situ Measurements as a Tool To Study Elusive Mesoporous Phases: The Case of p6mm TiO_2. *J. Phys. Chem. C* **2017,** *121* (6), 3623-3631.

12. Henrist, C.; Dewalque, J.; Mathis, F.; Cloots, R., Control of the porosity of anatase thin films prepared by EISA: Influence of thickness and heat treatment. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009,** *117* (1-2), 292-296.

13. Anderson, A.-L.; Binions, R., The effect of Brij® surfactants in sol–gel processing for the production of TiO_2 thin films. *Polyhedron* **2015,** *85*, 83-92.

14. Innocenzi, P.; Malfatti, L.; Kidchob, T.; Enzo, S.; Ventura, G. D.; Schade, U.; Marcelli, A., Correlative Analysis of the Crystallization of Sol−Gel Dense and Mesoporous Anatase Titania Films. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010,** *114* (51), 22385-22391.

15. Innocenzi, P.; Malfatti, L.; Kidchob, T.; Grosso, D., Controlling the Processing of Mesoporous Titania Films by in Situ FTIR Spectroscopy: Getting Crystalline Micelles into the Mesopores. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010,** *114* (24), 10806-10811.

16. Zhou, H.; Wang, C.; Feng, Z.; Li, S.; Xu, B., Formation of grid-like mesoporous titania film via structural transformation and its surface superhydrophilicity conversion. *Surf. Coat. Technol.* **2012,** *207*, 34-41.

17. Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C.; Fuertes, M. C.; Grosso, D.; Boissière, C., Critical aspects in the production of periodically ordered mesoporous titania thin films. *Nanoscale* **2012,** *4* (8), 2549-66.

18. Brezesinski, T.; Wang, J.; Polleux, J.; Dunn, B.; Tolbert, S. H., Templated Nanocrystal-Based Porous TiO_2 Films for Next-Generation Electrochemical Capacitors. *Journal of the American Chemical Society* **2009,** *131* (5), 1802-1809.

19. Smarsly, B.; Grosso, D.; Brezesinski, T.; Pinna, N.; Boissière, C.; Antonietti, M.; Sanchez, C., Highly Crystalline Cubic Mesoporous TiO_2 with 10-nm Pore Diameter Made with a New Block Copolymer Template. *Chemistry of Materials* **2004,** *16* (15), 2948-2952.

20. Choi, S. Y.; Mamak, M.; Speakman, S.; Chopra, N.; Ozin, G. A., Evolution of nanocrystallinity in periodic mesoporous anatase thin films. *Small* **2005,** *1* (2), 226-32.

21. Das, S.; Wu, Q.; Garlapalli, R. K.; Nagpure, S.; Strzalka, J.; Jiang, Z.; Rankin, S. E., In-Situ GISAXS Investigation of Pore Orientation Effects on the Thermal Transformation Mechanism in Mesoporous Titania Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014,** *118* (2), 968-976.

22. Uchida, H.; Patel, M. N.; May, R. A.; Gupta, G.; Stevenson, K. J.; Johnston, K. P., Highly-ordered mesoporous titania thin films prepared via surfactant assembly on conductive indium–tin-oxide/glass substrate and its optical properties. *Thin Solid Films* **2010,** *518* (12), 3169-3176.

23. Crepaldi, E. L.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Grosso, D.; Cagnol, F.; Ribot, F.; Sanchez, C., Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO_2. *Journal of the American Chemical Society* **2003,** *125* (32), 9770-9786.

24. Rahman, T.; Liu, R.; Ortel, E.; Kraehnert, R.; Antoniou, A., Mechanical behavior of mesoporous titania thin films. *Applied Physics Letters* **2014,** *104* (24), 241902.

25. Lionello, D. F., Estudio de las propiedades mecánicas y tribológicas de recubrimientos nanoestructurados. *Tesis Doctoral, UNSAM* **2018**.

26. Černigoj, U.; Štangar, U. L.; Trebše, P.; Krašovec, U. O.; Gross, S., Photocatalytically active TiO_2 thin films produced by surfactant-assisted sol–gel processing. *Thin Solid Films* **2006,** *495* (1-2), 327-332.

27. Chen, X.; Mao, S. S., Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **2007,** *107*, 2891-2959.

28. Vargas, M. A.; Rodríguez-Páez, J. E., Amorphous TiO_2 nanoparticles: Synthesis and antibacterial capacity. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2017,** *459*, 192-205.

29. Štangar, U. L.; Černigoj, U.; Trebše, P.; Maver, K.; Gross, S., Photocatalytic TiO_2 Coatings: Effect of Substrate and Template. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2006,** *137* (5), 647-655.

30. Violi, I. L., Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos nanocristalinos con aplicaciones en dispositivos fotovoltáicos y catálisis. *Tesis Doctoral, UBA* **2015**.

31. Hartmann, P.; Lee, D.-K.; Smarsly, B. M.; Janek, J., Mesoporous TiO_2: Comparison of Classical Sol−Gel and Nanoparticle Based Photoelectrodes for the Water Splitting Reaction. *ACS Nano* **2010,** *4*, 3147−3154.

32. Yu, J. C.; Wang, X.; Fu, X., Pore-Wall Chemistry and Photocatalytic Activity of Mesoporous Titania Molecular Sieve Films. *Chem. Mater.* **2004,** *16*, 1523−1530.

33. Zhang, Y.; Xie, Z.; Wang, J., Supramolecular-Templated Thick Mesoporous Titania Films for Dye-Sensitized Solar Cells: Effect of Morphology on Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009,** *1*, 2789−2795.

34. Naboulsi, I.; Lebeau, B.; Michelin, L.; Carteret, C.; Vidal, L.; Bonne, M.; Blin, J. L., Insights into the Formation and Properties of Templated Dual Mesoporous Titania with Enhanced Photocatalytic Activity. *ACS applied materials & interfaces* **2017,** *9* (3), 3113-3122.

35. Carreon, M. A.; Choi, S. Y.; Mamak, M.; Chopra, N.; Ozin, G. A., Pore architecture affects photocatalytic activity of periodic mesoporous nanocrystalline anatase thin films. *J. Mater. Chem.* **2007,** *17* (1), 82-89.

36. Sanchez, C.; Boissière, C.; Grosso, D.; Laberty, C.; Nicole, L., Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity. *Chem. Mater.* **2008,** *20*, 682-737.

37. Zhang, Z.; Maggard, P. A., Investigation of photocatalytically-active hydrated forms of amorphous titania, $TiO_2{\cdot}nH_2O$. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2007,** *186* (1), 8-13.

38. Ohtani, B.; Ogawa, Y.; Nishimoto, S. I., Photocatalytic Activity of Amorphous−Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997,** *101*, 3746-3752.

39. Tanaka, K.; Capule, M. F. V.; Hisanaga, T., Effect of crystallinity of TiO2 on its photocatalytic action. *Chem. Phys. Lett.* **1991,** *187*, 73-76.

40. Jensen, H.; Joensen, K. D.; Jørgensen, J.-E.; Pedersen, J. S.; Søgaard, G., Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts. *J. Nanopart. Res.* **2004,** *6* (5), 519-526.

41. Kudo, A.; Tanaka, A.; Domen, K.; Maruya, K.; Aika, K.; Ohnishi, T., *J. Catal.* **1988,** *111*.

42. Takata, T.; Shinohara, K.; Tanaka, A.; Hara, M.; Kondo, J. N.; Domen, K., A highly active photocatalyst for overall water splitting with a hydrated layered perovskite structure. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997,** *106*, 45-49.

43. Fuertes, M. C.; Marchena, M.; Marchi, M. C.; Wolosiuk, A.; Soler-Illia, G. J., Controlled deposition of silver nanoparticles in mesoporous single- or multilayer thin films: from tuned pore filling to selective spatial location of nanometric objects. *Small* **2009,** *5* (2), 272-80.

44. Kirsch, B. L.; Richman, E. K.; Riley, A. E.; Tolbert, S. H., In-Situ X-ray Diffraction Study of the Crystallization Kinetics of Mesoporous Titania Films. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004,** *108* (34), 12698-12706.

45. Patterson, A. L., The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* **1939,** *56* (10), 978-982.

46. Carboni, D.; Marongiu, D.; Rassu, P.; Pinna, A.; Amenitsch, H.; Casula, M.; Marcelli, A.; Cibin, G.; Falcaro, P.; Malfatti, L.; Innocenzi, P., Enhanced Photocatalytic Activity in Low-Temperature Processed Titania Mesoporous Films. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014,** *118* (22), 12000-12009.

47. Ma, W.; Lu, Z.; Zhang, M., Investigation of Structural Transformations in Nanophase Titanium Dioxide by Raman Spectroscopy. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **1998,** *66*, 621−627.

48. Balaji, S.; Djaoued, Y.; Robichaud, J., Phonon Confinement Studies in Nanocrystalline Anatase-TiO_2 Thin Films by Micro Raman Spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **2006,** *37*, 1416−1422.

49. http://www.mplamp.com.ar/index_archivos/cuerpo/fluorescentesmarcos.htm.

50. Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ko, C. H.; Ryoo, R., Characterization of the Porous Structure of SBA-15. *Chemistry of Materials* **2000,** *12* (7), 1961-1968.

51. Roque-Malherbe, R., Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials. *CRC Press: Boca Raton, FL* **2007**.

52. Mayo, M. J.; Nix, W. D. A., Micro-Indentation Study of Superplasticity in Pb, Sn, and Sn-38 Wt% Pb. *Acta Metall.* **1988,** *36*, 2183−2192.

53. Boissière, C.; Grosso, D.; Lepoutre, S.; Nicole, L.; Bruneau, A. B.; Sanchez, C., Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry. *Langmuir* **2005,** *21* (26), 12362-12371.

54. Thommes, M., Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. *Chem. Ing. Tech.* **2010,** *82* (7), 1059-1073.

55. Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M., Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. *Springer-Verlag, Berlin* **2006,** *2nd edition*.

56. Xie, H.; Li, N.; Liu, B.; Yang, J.; Zhao, X., Role of Sodium Ion on TiO_2 Photocatalyst: Influencing Crystallographic Properties or Serving as the Recombination Center of Charge Carriers? . *J. Phys. Chem. C* **2016,** *120*, 10390−10399.

57. Ohsaka, T.; Izumi, F.; Fujiki, Y., Raman Spectrum of Anatase, TiO_2. *Journal of Raman Spectroscopy* **1978,** *7*.

58. Pottier, A.; Cassaignon, S.; Chanéac, C.; Villain, F.; Tronc, E.; Jolivet, J.-P., Size tailoring of TiO_2 anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry* **2003,** *13* (4), 877-882.

59. Lionello, D. F.; Steinberg, P. Y.; Zalduendo, M. M.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C.; Fuertes, M. C., Structural and Mechanical Evolution of Mesoporous Films with Thermal Treatment: The Case of Brij 58 Templated Titania. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017,** *121* (40), 22576-22586.

60. Choi, Y.; Lee, B.; Carew, D. B.; Mamak, M.; Peiris, F. C.; Speakman, S.; Chopra, N.; Ozin, G. A., 3D hexagonal (R-3m) mesostructured nanocrystalline titania thin films: Synthesis and characterization. *Advanced Functional Materials* **2006,** *16* (13), 1731-1738.

61. Yaghoubi, H.; Taghavinia, N.; Alamdari, E. K.; Volinsky, A. A., Nanomechanical Properties of TiO2 Granular Thin Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010,** *2*, 2629−2636.

62. Lionello, D. F.; Steinberg, P. Y.; Amenitsch, H.; Marmiroli, B.; Angelomé, P. C.; Fuertes, M. C., Formación de películas de óxidos mesoporosos utilizando rayos X generados por radiación sincrotrón. In *6to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales*, San Martín, Buenos Aires, Argentina, 2017.

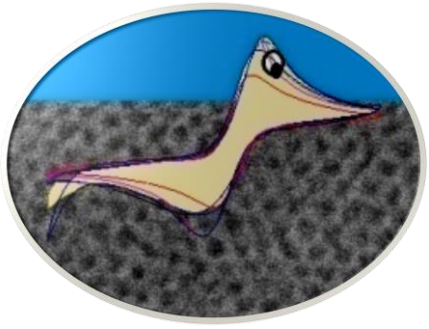
63. Nam, H. J.; Amemiya, T.; Murabayashi, M.; Itoh, K., Photocatalytic Activity of Sol−Gel TiO_2 Thin Films on Various Kinds of Glass Substrates: The Effects of Na^+ and Primary Particle Size. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004,** *108* (24), 8254-8259.

64. Wen, C.; Zhu, Y.-J.; Kanbara, T.; Zhu, H.-Z.; Xiao, C.-F., Effects of I and F codoped TiO_2 on the photocatalytic degradation of methylene blue. *Desalination* **2009,** *249* (2), 621-625.

65. Tang, J.; Wu, Y.; McFarland, E. W.; Stucky, G. D., Synthesis and photocatalytic properties of highly crystalline and ordered mesoporous TiO2 thin films. *Chem. Commun.* **2004,** (14), 1670-1671.

66. Wu, C.-Y.; Chiang, B.-S.; Chang, S.; Liu, D.-S., Determination of photocatalytic activity in amorphous and crystalline titanium oxide films prepared using plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Appl. Surf. Sci.* **2011,** *257* (6), 1893-1897.

CAPÍTULO 4. Difusión de sondas a través de las redes mesoporosas



Las PDMT resultan atractivas, entre otras cosas, por su potencialidad como membranas permeoselectivas. Por ello, es primordial evaluar su accesibilidad frente a diversos compuestos en distintas condiciones. En particular, se pueden destacar tres características fundamentales a tener en cuenta: (i) la carga superficial de las paredes de titania; (ii) el tamaño de los poros y cuellos y (iii) el ordenamiento de los poros que determinan su conectividad. El presente capítulo comprende el estudio del transporte de diversas sondas a través de las matrices mesoporosas de TiO_2, sintetizadas en esta tesis (ver Capítulo 2), tanto a través del espesor como en la dirección paralela al sustrato. Se evaluó la influencia del procesamiento como así también de la identidad de las sondas involucradas.

4.1 Introducción

La comprensión del transporte molecular a través de medios porosos es relevante en el contexto de catálisis, sensado y procesos de separación, ya que los reactivos, productos y analitos deben difundir y reaccionar dentro de la red porosa.[1-6]

La difusión de moléculas en membranas porosas puede ser estudiada usando diversas técnicas entre las que se encuentran resonancia magnética nuclear,[5] cromatografía,[7] técnicas electroquímicas[8-12] y detección por resonancia de plasmón superficial localizado.[13] Este conjunto de técnicas provee información del comportamiento promedio de las moléculas en estas matrices. Por otro lado, métodos avanzados de microscopía de fluorescencia que incluyen seguimiento de moléculas únicas (*single molecule tracking*, SMT) y espectroscopía de correlación de fluorescencia (*fluorescence correlation spectroscopy*, FCS) proveen herramientas analíticas que permiten obtener información cuantitativa sobre la difusión de sondas fluorescentes dentro de estos materiales porosos.[14]

En esta tesis, el estudio de difusión de sondas a través de películas delgadas mesoporosas de TiO_2 se llevó a cabo mediante la técnica electroquímica voltametría cíclica y mediante espectroscopía de correlación de fluorescencia. Las mismas son complementarias entre sí, permitiendo obtener información sobre la difusión de las sondas en la dirección del espesor y en el plano perpendicular a él, respectivamente. Las principales características de ambas técnicas se describen a continuación.

4.1.1 Voltametría cíclica

4.1.1.1 Fundamentos de la técnica

La técnica de voltametría cíclica (VC) consiste en aplicar sobre un electrodo una onda triangular de potencial con una dada velocidad de barrido de potencial (***ν***).[15] En estos experimentos, se registra el valor de la corriente en función del potencial, que es equivalente a registrar la corriente en función del tiempo. Cuando el potencial aplicado alcanza las cercanías del potencial de reducción (E^0) de la especie electroquímicamente activa involucrada, la reacción ocurre y, por lo tanto, la concentración de dicha especie en la superficie del electrodo empieza a disminuir. A partir de ese potencial, la corriente registrada decae, ya que es necesaria la llegada de sonda desde una distancia mayor hacia la superficie del electrodo. Cuando el potencial sobrepasa suficientemente el valor E^0, la concentración de la sonda baja a cero. Por lo tanto, se obtiene un voltagrama con un pico definido. En el caso particular de la voltametría cíclica, el potencial se varía hasta cierto valor para inmediatamente barrerse en el sentido opuesto volviendo al valor de potencial inicial.

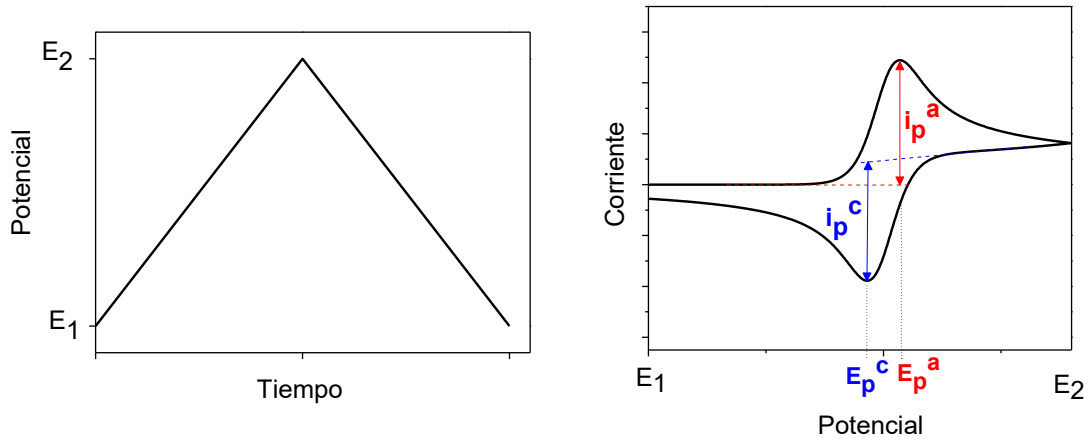


Figura 4.1. Esquema del potencial aplicado en función del tiempo (izquierda) y esquema del voltagrama obtenido (derecha). En el voltagrama se indican los procesos anódico (a) y catódico (c) con sus respectivos potenciales (E) y corrientes (i) de pico.

Para reacciones reversibles o cuasi-reversibles, se obtienen dos picos definidos correspondientes a la corriente anódica (i_a) y catódica (i_c). Los picos del voltagrama se caracterizan por sus potenciales de pico E_p^c y E_p^a, como se observa en la Figura 4.1.

Vale mencionar que, como el potencial varía continuamente en estos experimentos, una corriente de carga siempre fluye generando una línea de base en las mediciones de corriente. Mientras que i_p varía como $\boldsymbol{v}^{1/2}$, la corriente de carga varía como $\boldsymbol{v}$. Entonces esta última toma importancia a altas velocidades de barrido de potencial. Por lo tanto, la medición de la corriente de pico por esta técnica es imprecisa debido a la corriente de carga que debe corregirse. Como consecuencia, la VC suele utilizarse con fines cualitativos o semicuantitativos.

4.1.1.2 Aplicación para caracterizar películas mesoporosas

La técnica VC ha sido muy utilizada para la caracterización de películas mesoporosas. Mediante la misma se estudia el comportamiento difusional de una sonda electroactiva que difunde desde la solución hacia el electrodo a través de la red porosa. De esta forma, se obtiene información acerca de la accesibilidad y tortuosidad de sistemas porosos. En particular, esta técnica ha sido extensamente aplicada en películas de SiO_2 mesoporoso,[1; 8-9] para los que se encontró una dependencia clara de las propiedades de transporte con el tipo de ordenamiento de los poros. Por ejemplo, Etienne y colaboradores correlacionaron la accesibilidad con el ordenamiento poroso de la siguiente manera: Cúbico > 3D hexagonal > 2D hexagonal. Incluso destacaron que la estructura porosa presenta mayor o igual influencia que el tamaño de los poros.[9; 16] Por otro lado, la carga superficial del óxido juega un rol fundamental. Calvo y colaboradores demostraron que una sonda negativa como el $Fe(CN)_6^{3-}$ es repelida de la película cuando la superficie del óxido se encuentra cargado negativamente, mientras que una sonda positiva como el $Ru(NH_3)_6^{3+}$ ingresa en ella e incluso se adsorbe en la superficie de los poros cuando la carga negativa es mayor.[17] Mediante VC, Calvo, Brunsen y colaboradores también evaluaron la permeabilidad de películas de SiO_2 cuya superficie había sido modificada por la incorporación de moléculas o polímeros neutros o cargados, y estudiaron su desempeño como membranas responsivas al pH o a algún ión particular (por ejemplo, Ca^{2+}).[10; 18-19] Si bien son muy interesantes, estos resultados no han sido explorados en profundidad, dada la complejidad de los procesos de transporte, que involucran el transporte en paralelo por dos caminos: la difusión de la sonda en la fase líquida del interior del poro, y mediante *hopping*, fruto de la adsorción de las sondas sobre la superficie del material mesoporos.[20-22]

En películas basadas en TiO_2, la mayoría de los trabajos encontrados en la bibliografía se enfoca en PDMTs cuya superficie fue modificada con diversos grupos funcionales.[11-12; 23-25] La modificación superficial del TiO_2 le permitió a los autores obtener materiales con hidrofilicidad variable, responsivos al pH y conductores mediante *electron hopping* a través de las moléculas adsorbidas en la superficie de los poros.

En cambio, los estudios de transporte en mesoporos utilizando VC sobre PDMs de TiO_2 sin modificar son escasos, y se han limitado a demostrar la influencia de la nanocristalinidad[26] y los efectos del pH[27] en la accesibilidad de estas películas. Es por eso relevante profundizarlos para analizar no sólo si un ión puede pasar o no de la solución al sustrato, sino también cómo difunde a través de distintas estructuras porosas con distinto tamaño de poro y cuello. Esta constituye una forma de caracterizar las propiedades estructurales y químicas de las PDMTs, pero también incide críticamente en las aplicaciones deseadas, en particular, en materiales (foto)catalíticos, membranas permeoselectivas o en agentes de liberación controlada de fármacos.

En esta tesis, mediante la utilización de VC se busca interpretar no sólo el efecto de la conectividad de los poros, sino también el de la química de las paredes de las PDM de TiO_2 sobre la difusión de iones con distinta carga través de las películas. Al conocer las características estructurales de las plataformas aquí utilizadas, se puede interpretar con mayor precisión el transporte de sondas a través de la red porosa. El desarrollo de modelos para comprender los resultados de la VC permite una mejor caracterización del sistema poroso, y una racionalización de las propiedades del material en operación.

4.1.1.3 Análisis de datos: modelos utilizados

4.1.1.3.1 Electrodos planos

La caracterización del transporte en PDMTs mediante VC requiere la aplicación de modelos teóricos que involucran el análisis de los parámetros i_p, E_p en función de la velocidad de barrido de potencial.

Para reacciones reversibles, los valores de E_p^c y E_p^a son independientes de la velocidad de barrido de potencial ($\Delta E_p = E_p^a - E_p^c$ = 56,5/n mV) y las corrientes de pico (i_p) son proporcionales a $\boldsymbol{v}^{1/2}$. Esta proporcionalidad es equivalente a la proporcionalidad respecto a $t^{1/2}$ y corresponde a control por difusión. En este escenario, se cumple la relación de Randles-Ševčík a 25 °C:[15]

$$i_p = (2{,}72x10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \qquad \textbf{Ecuación 4.1}$$

Donde *ip* es la corriente de pico (expresada en Ampere), A es el área del electrodo de trabajo (expresada en cm^2), D es el coeficiente de difusión (expresado en cm^2/s), C es la concentración de la sonda en el seno de la solución (expresada en mol/cm^3), n es el número de electrones, y $\boldsymbol{v}$ es la velocidad de barrido de potencial (expresada en V/s).

Para reacciones cuasi-reversibles, la cinética de transferencia de electrón en la interfase no es tan rápida como en los sistemas reversibles. Por lo tanto, la corriente está determinada tanto por la transferencia de masa (caracterizada por un coeficiente de difusión, D) como la

transferencia de carga (caracterizada por la constante de transferencia de carga, k^0). Un proceso simple de transferencia electrónica presenta una constante en el rango de 1 a 10 cm/s. Para valores bajos de k^0, el voltagrama se desplaza a potenciales más extremos (E_p^c disminuye y E_p^a aumenta, separándose) y, además, se ensancha al aumentar ***v***. El desplazamiento de los picos corresponde al sobrepotencial y es proporcional a la energía de activación requerida para que ocurra la reacción redox. La constante de transferencia de carga está determinada por la separación de potencial de pico y de la velocidad de barrido de potencial. En su publicación,[28] Nicholson indica que a cierta ***v***, la transferencia electrónica compite con la velocidad de cambio de potencial. En estas condiciones es posible entonces estudiar la cinética de reacciones de electrodo, y la separación de los picos del voltagrama es una medida de la constante de transferencia de carga.

La escala de tiempo es una variable experimental importante que puede usarse para cambiar el régimen cinético de un dado sistema. Para bajas velocidades de barrido de potencial (tiempos largos) el sistema mostrará un comportamiento tipo reversible, mientras que para altas velocidades será irreversible.

Considerando movimiento browniano se cumple que:

$$\overline{\Delta} = \sqrt{2Dt} \qquad \textbf{Ecuación 4.2}$$

Donde $\overline{\Delta}$ es el desplazamiento medio al tiempo t y D es el coeficiente de difusión. Se puede estimar entonces que en experimentos de VC con tiempos de medición entre 1 ms y 10 s, la capa de difusión tiene varios µm a cientos de µm de espesor.

Por otro lado, para el caso en el que el reactivo queda adsorbido en el electrodo, se registra una señal adicional a la de la sonda libre. Por lo tanto, el voltagrama que se obtiene presentados i_p: uno correspondiente a la especie libre (i_p(libre)) y otro a la especie adsorbida (i_p(ads)).

4.1.1.3.2 Electrodos parcialmente bloqueados

Un sistema interesante de estudio son los electrodos donde sólo una porción del área geométrica del mismo es activa. En escalas cortas de tiempo, cuando el espesor de la capa de difusión es pequeño comparado con el tamaño de los sitios activos, cada sitio genera su propio perfil de difusión (Figura 4.2 A), y el área promedio del perfil de difusión es la suma de las áreas geométricas individuales de los sitios activos. Para escalas de tiempos mayores, los perfiles de difusión individuales se extienden fuera de los bordes proyectados de los sitios, por lo que la difusión lineal es aumentada por una componente radial (Figura 4.2 B). A tiempos aún mayores, cuando el espesor de la capa de difusión es mucho más grande que la distancia entre los sitios activos, los perfiles de difusión se funden en un solo perfil más grande dando lugar a una difusión lineal (Figura 4.2 C), y presentando un área igual al área geométrica del arreglo entero,

incluyendo el área no conductora. De esta forma, las áreas activas individuales ya no son distinguibles. Las moléculas que difunden hacia el electrodo provienen, en promedio, de lo suficientemente lejos del electrodo, haciendo que resulte despreciable el tiempo extra requerido para alcanzar un sitio activo.

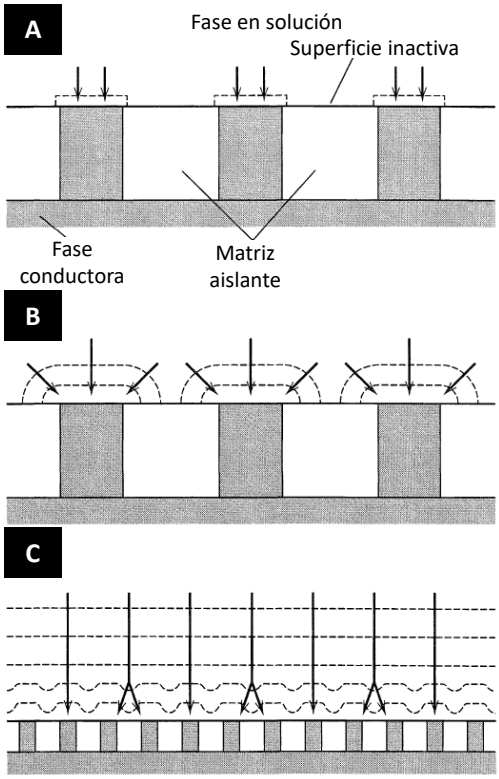


Figura 4.2. Evolución del perfil de difusión durante una voltametría sobre un electrodo con zonas activas e inactivas en su superficie para (A) tiempos de experimentos cortos, (B) tiempos intermedios y (C) tiempos largos. Las flechas indican el flujo de reactivo hacia el electrodo. Adaptada de la referencia [15].

Si se considera un electrodo cubierto con una película aislante que tiene poros o canales continuos que comunican la solución con la superficie del electrodo, el análisis de este proceso depende de la proporción del cubrimiento aislante (θ), el tamaño y la distribución de los poros, y la escala de tiempo del experimento (determinado por ***v***). La teoría que explica el comportamiento de estos electrodos está relacionada con la teoría de los arreglos de ultramicroelectrodos.[29-30]

Cuál velocidad es “alta” y cuáles “baja” depende de cada sistema particular, debido al efecto del tamaño de los sitios activos y de la separación entre los mismos. Para tiempos intermedios, los campos difusionales comienzan a interactuar y eventualmente a solaparse. Es solamente durante este intervalo que la corriente depende de la forma en que están ordenados los microelectrodos en el arreglo.[31]

Matsuda *et al.*[30; 32] plantearon un modelo teórico que permite vincular la respuesta electroquímica de un electrodo parcialmente bloqueado (EPB) con dichos parámetros característicos. Cuando los cubrimientos (θ) son lo suficientemente elevados, se obtienen voltagramas cíclicos con picos definidos, que muestran una disminución aparente de la constante de velocidad $k_{app} = k^0(1-\theta)$.

En el trabajo de Guo y Lindner[33] se presentan voltagramas simulados para arreglos de ultramicroelectrodos para varias distancias interelectrodo y un rango amplio de velocidades de barrido de potencial adimensionales (V) siendo $V = \frac{nFva^2}{4RTD}$. A altas velocidades y/o a bajos cubrimientos se obtienen voltagramas típicos de perfiles de difusión planos. A velocidades bajas y altos cubrimientos, los voltagramas responden a perfiles de difusión radial. Mientras que para situaciones intermedias, la forma de los voltagramas está determinada por componentes tanto planas como radiales. En la Figura 4.3 se muestran los voltagramas simulados por Gao para distintas condiciones de distancias entre centros activos, grados de cubrimiento inactivo y velocidades de barrido de potencial.

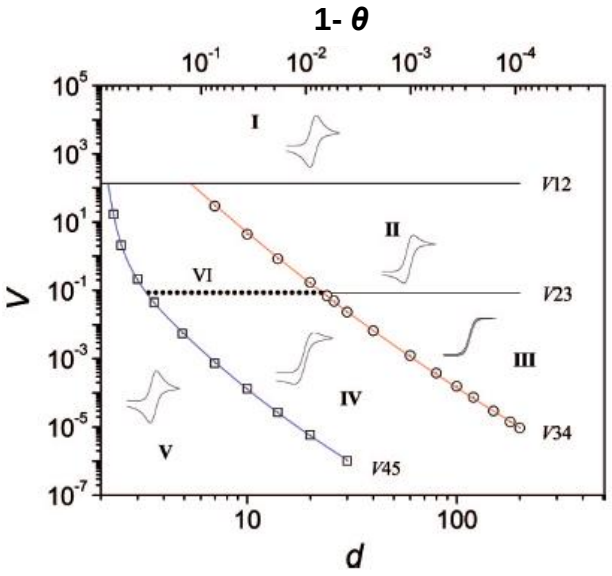


Figura 4.3. Diagrama de zonas del comportamiento de voltametría cíclica en arreglos de microelectrodos. **d** es la distancia entre los centros de las áreas activas, **V** es la velocidad de barrido de potencial adimensional y **θ** es la fracción de área inactiva. Adaptado de la referencia [33].

4.1.2 Espectroscopía de correlación de fluorescencia

En esta tesis se utilizó espectroscopía de correlación de fluorescencia para estudiar la difusión de la sonda fluorescente Rodamina B dentro de las redes porosas de las películas delgadas mesoporosas de TiO_2 hidratadas.

En la técnica FCS se registra la intensidad de las fluctuaciones causadas por el movimiento de moléculas fluorescentes a través de un volumen de observación pequeño en un microscopio confocal. Uno de los procesos más sencillos que pueden causar fluctuaciones es la difusión de moléculas fluorescentes. Cualitativamente, la duración de las fluctuaciones depende del movimiento de las moléculas: moléculas que se mueven lentamente producen fluctuaciones duraderas en el tiempo, mientras que moléculas rápidas ocasionan fluctuaciones rápidas.

En la Figura 4.4 se resumen las etapas involucradas en este tipo de determinación.

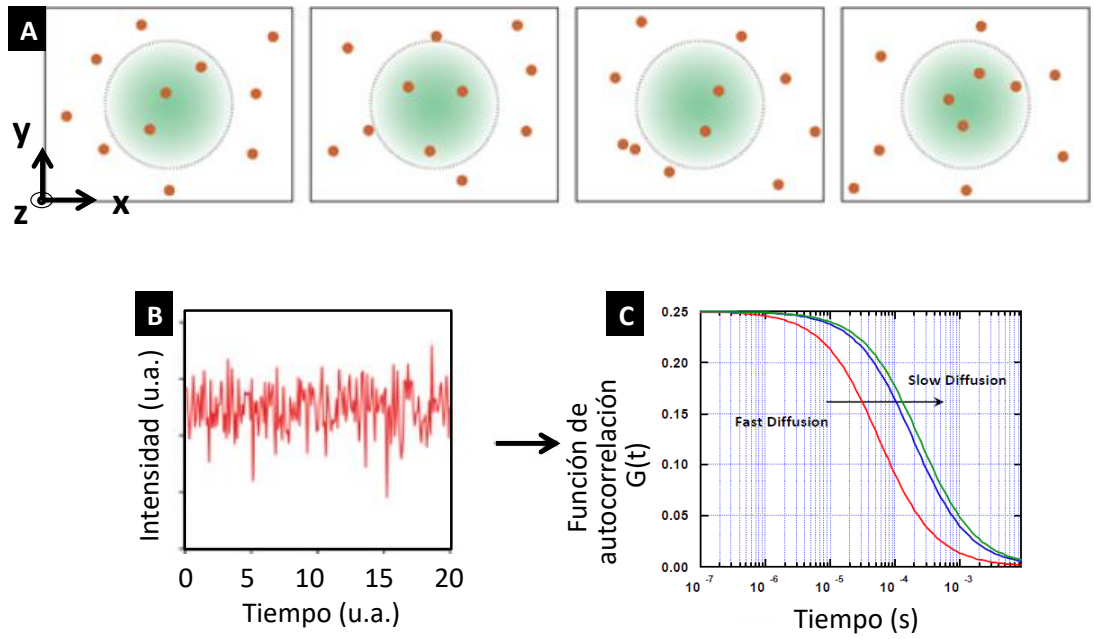


Figura 4.4. (A) Esquema de la variación de la cantidad de moléculas fluorescentes (puntos naranjas) dentro del volumen confocal (círculo) en función el tiempo. (B) Gráfico de la intensidad de fluorescencia proveniente del volumen confocal señalado en (A) en función el tiempo. (C) Función de autocorrelación G en función del tiempo obtenido a partir del análisis del gráfico mostrado en (A). Adaptado de la referencia [34].

La variación del número de moléculas fluorescentes dentro del volumen confocal se esquematiza en la Figura 4.4 A. Esta variación produce una fluctuación temporal de la intensidad de fluorescencia en dicho volumen generando una respuesta como la mostrada en la Figura 4.4 B. El análisis de correlación de estas fluctuaciones permite obtener una función de correlación de fluorescencia en función del tiempo (Figura 4.4 C) que provee información cuantitativa de la dinámica de las moléculas.[35-36] En muchos casos, el modelado teórico de los mecanismos moleculares que producen las fluctuaciones de fluorescencia y de la forma y parámetros del volumen confocal permiten obtener una solución analítica para la función de autocorrelación.[36-39]

Las curvas de autocorrelación obtenidas en esta tesis fueron calculadas y ajustadas con un modelo de difusión 2D que se define según la Ecuación 4.3.[40]

$$G(\tau) = \frac{1}{\langle N \rangle} \times \left(\frac{1}{1+{}^{\tau}/_{\tau_D}} \right) \qquad \textbf{Ecuación 4.3}$$

Donde $\langle N \rangle$ es el número de moléculas fluorescentes en el volumen confocal y τ_D el tiempo característico de difusión. El parámetro τ_D es inversamente proporcional al coeficiente de difusión (D). Ambos se relacionan además con la cintura radial del volumen de observación confocal (ω_0)[40] de acuerdo a la Ecuación 4.4.

$$\tau_D = \frac{\omega_0^2}{4D} \qquad \textbf{Ecuación 4.4}$$

Una de las mayores desventajas de las medidas de FCS puntual es que solamente arrojan información sobre un volumen muy pequeño de la muestra. Para sobrellevar esta limitación, es necesario realizar estadística reuniendo resultados de distintas partes de una misma muestra, para obtener un valor de D confiable.

Técnicas avanzadas basadas en fluorescencia como el seguimiento de molécula única (*single molecule tracking*) y espectroscopía de correlación de fluorescencia constituyen herramientas analíticas que permiten obtener información cuantitativa sobre la difusión de moléculas únicas de colorantes fluorescentes dentro de materiales porosos.[14] Estos métodos prometen un entendimiento más profundo acerca del transporte de masa en estos materiales como lo comprueban los trabajos publicados por los grupos de Higgins[4; 41-43] y Bräuchle.[6; 44-45]

4.2 Ensayos preliminares cualitativos

En un primer acercamiento, se realizaron ensayos cualitativos de accesibilidad. Para ello se colocó una gota de la solución de interés sobre la superficie de las películas y éstas se colocaron horizontalmente dentro de cámaras con humedad relativa controlada. Antes de cada ensayo, las películas fueron lavadas con etanol y enjuagadas con agua milliQ.

4.2.1 Azul de metileno

El azul de metileno (AM) es un colorante orgánico que posee una carga positiva y se adsorbe de forma inespecífica, por interacción electrostática, a la superficie del TiO_2.[46] Su tamaño molecular es 1,38 nm x 0,59 nm.[47] Su estructura molecular se muestra en la Figura 4.5. Su coloración azul permitió realizar el análisis por observación directa.

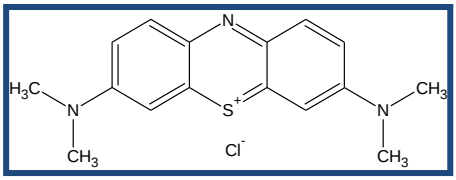


Figura 4.5. Estructura molecular del azul de metileno.

Para comprender la importancia del tamaño de poros en el proceso de incorporación del colorante, es elemental su comparación con el tamaño de la molécula en cuestión. Si bien los tres sistemas presentaron poros y cuellos de diámetro mayor a las dimensiones del AM, el tamaño promedio de los cuellos en TB se encuentra próximo al tamaño molecular del AM.
Se evaluaron tres condiciones de humedad relativa (HR): 30; 50 y 80% para la incubación de las películas con la solución de AM. Se depositó una gota de solución de AM 0,05 M de entre 5 y 10 µl sobre la superficie de las películas TB350, TF350 y TP350 soportadas sobre vidrio.

Como se explicó en el Capítulo 2, dentro de los nanoporos ocurre condensación capilar a partir de cierta presión de vapor, por lo que a HR mayores a un valor crítico, los poros se encuentran parcial o totalmente llenos de agua; es decir, las películas están hidratadas. La utilización de distintas condiciones de HR permitió estudiar las películas porosas en situaciones equivalentes a ciertos puntos de la isoterma de adsorción-desorción de agua.

En la Figura 4.6 se muestra como ejemplo el caso de TP350. El círculo rojo indica el área de difusión máxima lograda.

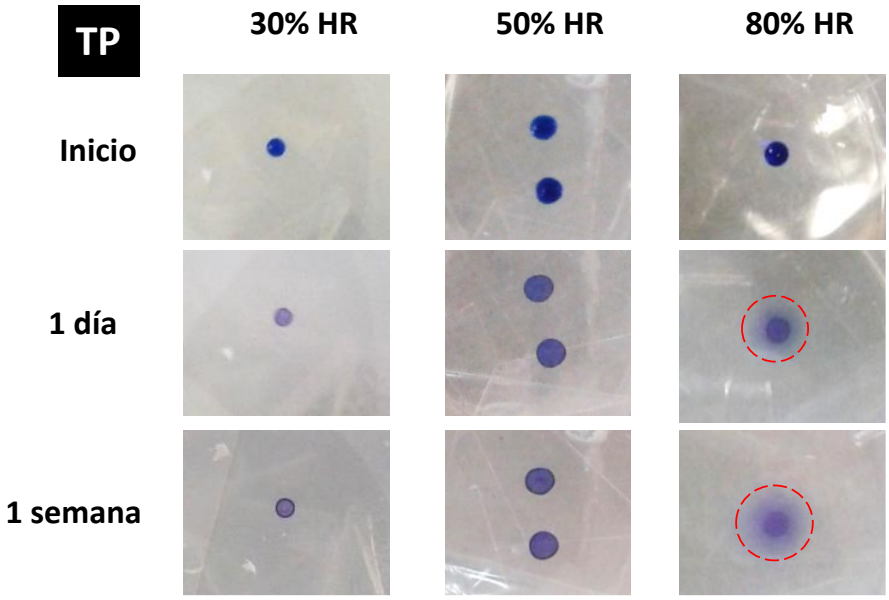


Figura 4.6. Fotografías de la evolución de una gota de 5-10 µl AM 0,05 M sobre una película TP350 a 30, 50 y 80% HR en función del tiempo.

En estos ensayos se observó que, en la mayoría de los casos, la gota de solución de AM se secó dejando coloreada solamente la zona de la película donde se apoyaba. Esto ocurrió para las condiciones de baja HR y puede observarse a modo de ejemplo en el caso del sistema TP350 (Figura 4.6). Sólo en el caso de mayor HR ocurrió una difusión apreciable del colorante a través de las redes porosas en las direcciones comprendidas en el plano xy, en la escala de tiempo estudiada. En la Figura 4.7 se pueden apreciar los resultados obtenidos para TB, TF y TP incubados con solución de AM a 80% HR.

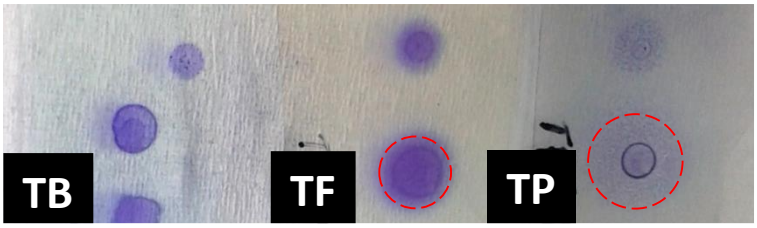


Figura 4.7. Fotografíade las películasTB350, TF350 y TP350 luego de 1 semana de haber depositado gotas de 5-10 µl AM 0,05 M sobre ellas y dejarlas evolucionar expuestas a un ambiente con 80 % HR.

Al comparar los resultados obtenidos en condiciones de alta HR para las películas mesoporosas moldeadas con los distintos surfactantes, se percibió que el grado de difusión del AM fue nulo para TB, fue leve para TF y marcadamente mayor en el caso de TP (Figura 4.7).

A partir de estos resultados, se concluye que es un requisito necesario que los poros estén hidratados para que ocurra la difusión de una sonda a través de la película. Asimismo, teniendo en cuenta las características estructurales de cada sistema, como conclusión preliminar se puede decir que tanto el tamaño de poros como su ordenamiento en el espacio afectan la capacidad de difusión del AM a través de las mismas.

4.2.2 Rodamina B y Fluoresceína

En base a los resultados obtenidos con AM, y en colaboración con el Lic. Juan Angiolini y la Dra. Valeria Levi del Instituto de Química Biológica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (IQUIBICEN – UBA), y el Dr. Alejandro Wolosiuk (Grupo de Química de Nanomateriales, GQ - CAC – CNEA) se evaluó la difusión de Fluoresceína y de Rodamina B en condiciones de alta humedad relativa (90%). Ambas sondas fluorescentes tienen un alto rendimiento cuántico en las condiciones utilizadas.[48-49] Además, al igual que lo cumplido por el AM, ambas son de menor tamaño que los poros y cuellos de las películas porosas involucradas. Por estas razones, son buenas candidatas para estudios de difusión en películas porosas. Sus fórmulas moleculares y tamaños se encuentran en la Figura 4.8.

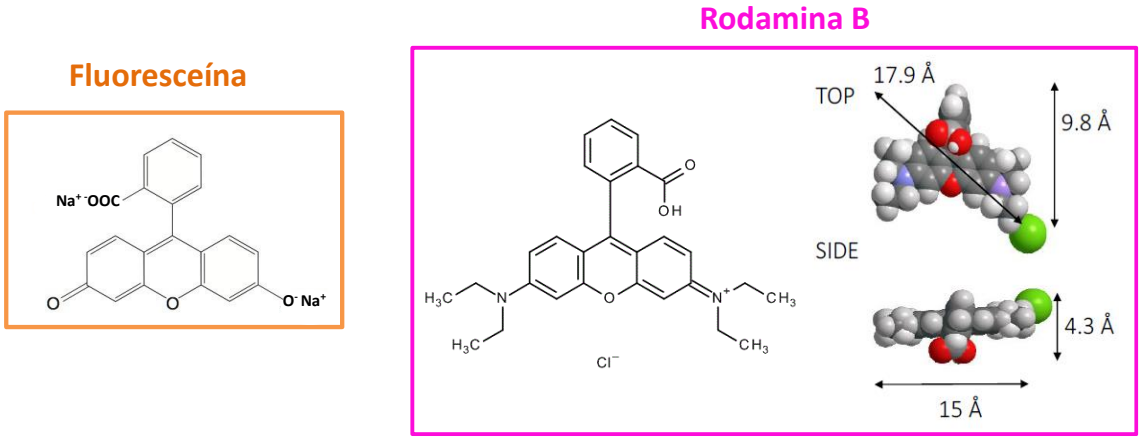


Figura 4.8. Fórmulas moleculares y tamaños de Fluoresceína (izquierda) y de Rodamina B (derecha).

En este ensayo se utilizó una película TB200 y la hidratación de los poros fue realizada ubicando las películas durante una hora en una cámara de humedad relativa controlada en 90%. Luego, sobre la PDMT se depositaron gotas: una de solución de Rodamina B en un extremo y otra de fluoresceína en el otro extremo, ambas preparadas en buffer Tris 20 mM pH 8 con agregado de 100 mM de NaCl. Las soluciones fueron lo suficientemente coloreadas como para poder apreciar su coloración a simple vista. Al pH de trabajo, la Rodamina B se encuentra cargada positivamente, mientras que la fluoresceína presenta carga negativa. En la Figura 4.9 se encuentra una fotografía del resultado obtenido.

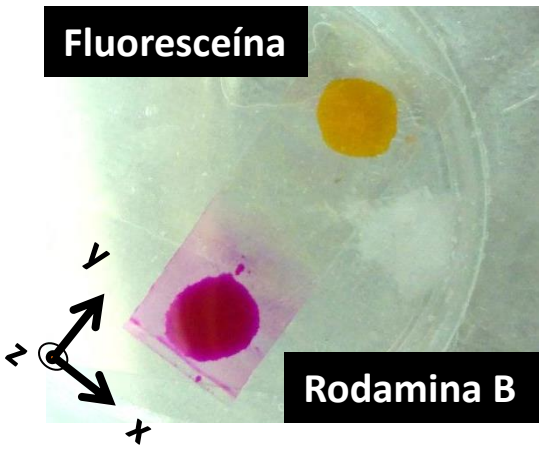


Figura 4.9. Fotografía de una película de TB200 incubada con Fluoresceína y con Rodamina B, previamente disueltos en buffer Tris 20 mM con pH = 8 con NaCl 100 mM.

Como se percibe en la Figura 4.9, solamente la sonda Rodamina B con carga positiva fue capaz de difundir a través de los sistemas porosos. Esto se debe a que al pH utilizado (pH = 8) la titania se encuentra cargada negativamente[27; 50] por lo que repele electrostáticamente a la fluoresceína,

mientras que presenta interacciones atractivas con la Rodamina permitiendo su incorporación y transporte a través de los poros.

De estos ensayos preliminares se concluye de manera cualitativa que, para realizar estudios de difusión dentro de las matrices porosas, es necesario que las películas se encuentren hidratadas y se debe considerar tanto la carga de las moléculas como de la superficie del TiO_2 en las condiciones de pH de trabajo.

4.3 Estabilidad química de la matriz porosa

Las PDM de TiO_2 se caracterizan por presentar mayor estabilidad química que las de SiO_2 cuando son expuestas a soluciones acuosas por períodos de tiempo prolongados.[51] Sin embargo, poco se sabe sobre el efecto de las condiciones de medida utilizadas en técnicas electroquímicas sobre este tipo de películas.

En colaboración con los licenciados Sebastián Alberti de Grupo Química de Nanomateriales y Gustavo Giménez del Centro de Micro y Nanoelectrónica del Bicentenario, del Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI-CMNB), se realizaron estudios de estabilidad de películas de SiO_2 a fin de compararla con la de TiO_2. Este estudio comparativo se realizó para películas no mesoporosas y moldeadas con Pluronic F127.

En una primera aproximación, las películas fueron sumergidas en una solución 1 mM de $Ru(NH_3)_6Cl_3$ que contenía KCl 100 mM a temperatura ambiente. Se eligió esta solución para este estudio ya que representó las condiciones más severas, de las estudiadas en esta tesis, respecto de la disolución de SiO_2 mesoporoso.[52] La evolución de los sistemas fue seguida mediante las técnicas PEA, SAXS-2D y SEM, y el tiempo de inmersión fue de 48 h. También se evaluó la respuesta electroquímica en función del tiempo de ciclado. Los resultados se reúnen en la Figura 4.10.

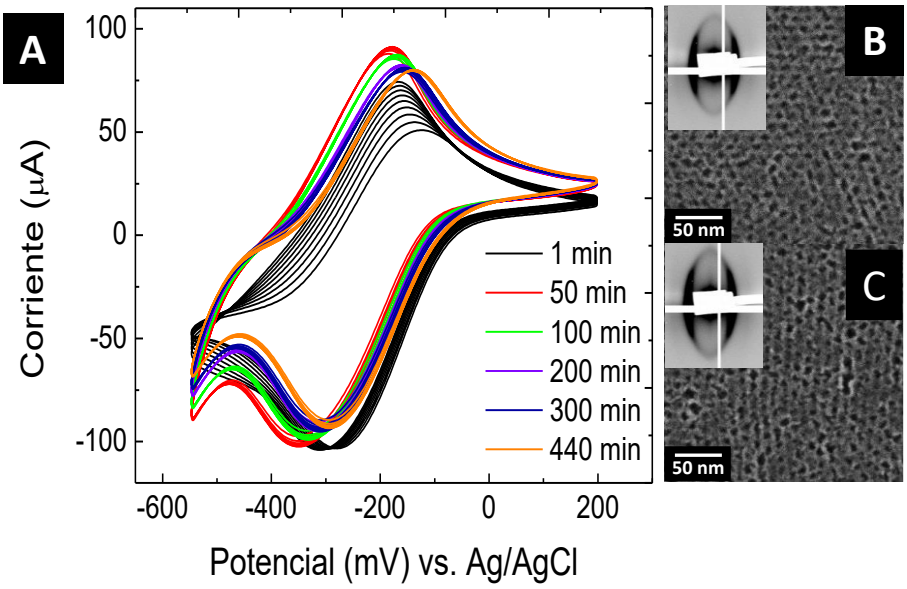


Figura 4.10. (A) Voltagramas obtenidos a 300 mVs^{-1} para TF350. Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de la película patrones SAXS-2D (*insets*) antes (B) y después de 48 horas (C) de inmersión de la película en la solución sin aplicar voltaje. En ambos casos se utilizó una solución 1mM de $Ru(NH_3)_6Cl_3$ con 100 mM de KCl.

Mientras que las películas de SF se deterioraron de manera notoria, e incluso se disolvieron por completo,[52] en ambos ensayos, las de TF permanecieron inalteradas como se puede observar en la Figura 4.10 B y C. Por un lado se observó que la apariencia de la superficie de la película no varió y, por el otro, los patrones de SAXS-2D demostraron que se conservaron las distancias interplanares y la distribución espacial de los poros.

La estabilidad también fue evaluada aplicando un barrido cíclico de potencial repetidamente en presencia de la solución de $Ru(NH_3)_6Cl_3$. En estas condiciones, la disolución de las películas de SF se aceleró y ocurrió en 3 horas, mientras que las de TF no sufrieron cambios, como se pudo ver por la conservación de la respuesta electroquímica mostrada en la Figura 4.10 A. Cabe mencionar que la presencia de mesoporosidad es un factor clave en la estabilidad química de estos materiales ya que los mismos ensayos sobre sistemas de SiO_2 y TiO_2 sin mesoporos no mostraron signos de deterioro. Esto es esperable, dado que los sistemas mesoporosos poseen elevada área superficial, que los hace naturalmente más inestables y lábiles.

A partir de estos ensayos se concluyó que las PDM de TiO_2 se mantienen intactas durante los estudios de difusión de sondas mediante voltametría cíclica. Por lo tanto, estos resultados garantizan la integridad de estas muestras durante todo el tiempo en el que fueron caracterizadas por dicha técnica.

4.4 Voltametría cíclica

Se estudió la accesibilidad y transporte de sondas electroquímicamente activas a través del sistema poroso por voltametría cíclica. Las sondas empleadas presentaron distinta carga: neutra, negativa y positiva. La identidad de mismas fue Ferrocenometanol (FcMeOH), $Fe(CN)_6^{3-}$ y $Ru(NH_3)_6^{3+}$, respectivamente.

4.4.1 Equipamiento y metodología

Debido a que la realización de esta técnica requiere de un electrodo de trabajo conductor, se estudiaron solamente las películas depositadas sobre ITO.

Se prepararon soluciones 1 mM de $K_3Fe(CN)_6$ (Merck), de $Ru(NH_3)_6Cl_3$ (ACROS) y de Ferrocenometanol (Alfa Aesar) en KCl (Merck) 100 mM utilizando agua milliQ como solvente. En todos los casos estudiados en este trabajo, las soluciones preparadas presentaron un pH de 5 y el cual no cambió a lo largo de cada medición. Las determinaciones se realizaron con un potenciostato-galvanostato TQ_03, y se usó un electrodo de referencia de Ag|AgCl|Cl^- (3 M) (0,197 V vs. ENH)[15] y un contraelectrodo de carbono vítreo.

Para todas las mediciones electroquímicas se utilizó una celda de teflón diseñada en el grupo[27] armada en configuración de tres electrodos: un electrodo de referencia, un electrodo auxiliar o contraelectrodo y el electrodo de trabajo.[15] Un esquema y fotografías de la celda se encuentran en la Figura 4.11.

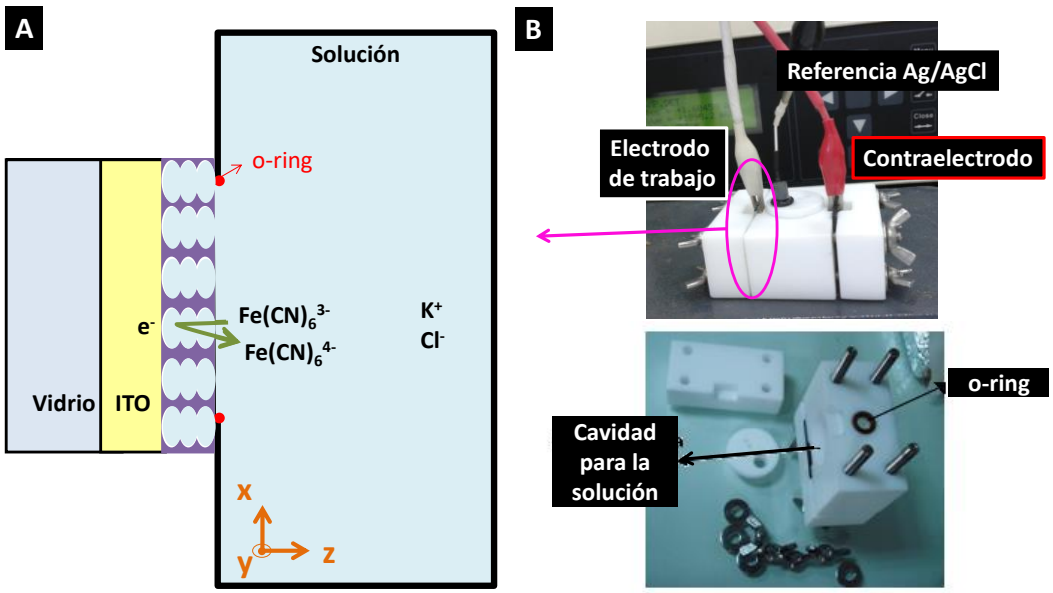


Figura 4.11. (A) Esquema de la exposición de un área fija del electrodo de trabajo a la solución. (B) Fotografías de la celda electroquímica utilizada en esta tesis.

En esta configuración, la corriente circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, mientras que los cambios de potencial son aplicados o medidos entre el electrodo de trabajo y el de referencia, a través del cual prácticamente no circula corriente, por lo que su potencial se puede considerar constante e independiente de la corriente que circula a través del electrodo de trabajo.[53] Los potenciales en los voltagramas experimentales se expresan contra Ag|AgCl|Cl^- (3 M).

Como se explicó en la introducción, la voltametría cíclica (VC) consiste en aplicar una onda triangular de potencial sobre el electrodo de trabajo a velocidad de barrido constante (ν).[15] En la medición se obtiene un gráfico de la corriente ($\boldsymbol{i}$) que circula por el electrodo de trabajo en función del potencial aplicado (voltagrama). Como la medición se llevó a cabo en soluciones quiescentes (sin agitación mecánica) y en presencia de electrolito soporte en exceso, el transporte de masa correspondió únicamente al fenómeno de difusión. Este fenómeno es lo que determina la concentración de sonda en la superficie del electrodo en cada instante y, por lo tanto, la corriente que circula en él, considerando que la transferencia de carga es rápida. Al variar ν se modifica la distancia de solución, medida desde la superficie del ITO, que se está sensando, que se modifica, ya sea por consumo de reactante o aparición de producto de la reacción electroquímica. A mayor ν, menor la distancia y, por lo tanto, más información acerca de la película. Idealmente, se podría utilizar una velocidad tal que la distancia fuera igual al espesor de la película pero ésta sería demasiado elevada (del orden de 10^8 mV s^{-1}).[29] Con el equipamiento utilizado en esta tesis sólo fue posible aplicar velocidades de barrido de potencial en el rango 5 a 500 mV s^{-1} el cual determina distancia de análisis mucho mayor (del orden de los μm) que el espesor de las películas estudiadas. Es por ello, que en el análisis electroquímico mostrado a continuación se desprecia el espesor de las mismas.

Utilizando Ferrocenometanol y $K_3Fe(CN)_6$, se analizó la variabilidad en las mediciones generada por armado de celda y por inhomogeneidades de los distintos sistemas. La misma alcanzó diferencias de hasta el 18% en términos de la corriente de pico ($\boldsymbol{i_p}$). A su vez, el ΔEp llegó presentar variaciones de hasta el 30% dependiendo de la zona del sustrato sobre la que se realizó la VC. Estas diferencias se atribuyen a que la constante de transferencia de carga de la cupla redox no presenta el mismo valor a lo largo de la superficie del ITO utilizado. Este análisis es importante a la hora de comparar los sistemas entre sí y sacar conclusiones sobre los resultados obtenidos. Para minimizar la variabilidad, se seleccionó el área de muestra donde la intensidad obtenida fuera máxima.

4.4.2 Resultados y discusión

4.4.2.1 Sondas electroquímicamente activas utilizadas

A fin de reconocer las señales electroquímicas características de las sondas estudiadas (Figura 4.12 A), se utilizó un electrodo de ITO sin modificar como blanco. Además, para evaluar la permeabilidad de las paredes de TiO_2 a las sondas empleadas en las condiciones de los experimentos, se midieron las correspondientes VC sobre películas de TNM (Figura 4.12 B).

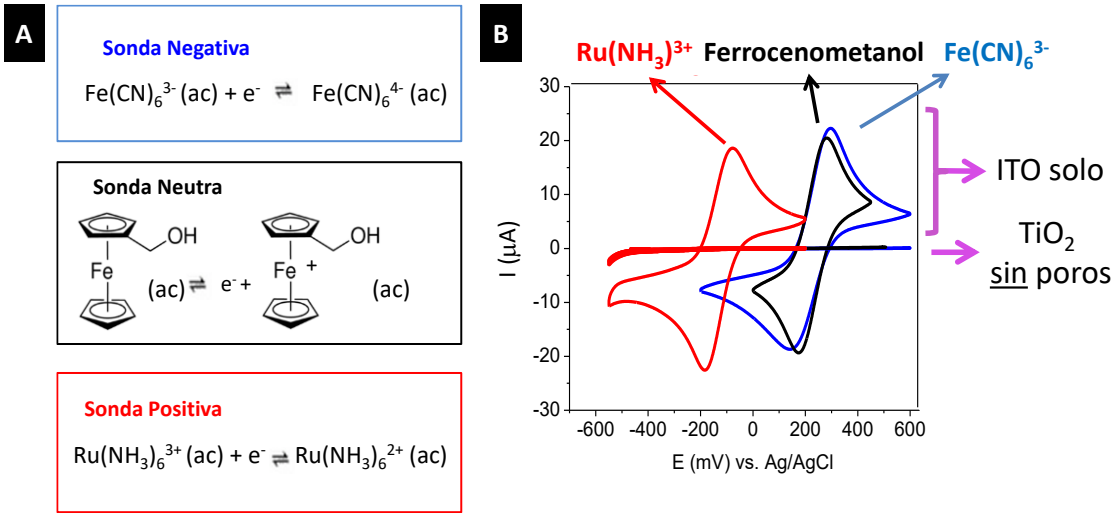


Figura 4.12. (A) Sondas electroquímicamente activas utilizadas en esta tesis. (B) Voltagramas obtenidos sobre ITO sin modificar y sobre ITO recubierto con TNM para las tres sondas a 50 mV/s.

En todos los casos en los que se utilizó ITO sin modificar como electrodo de trabajo se obtuvieron voltagramas típicos de cada especie, como se puede observar en la Figura 4.12 B. En particular, las respuestas obtenidas se destacaron por presentar una separación de picos propia de procesos cuasirreversibles.[15; 28; 54] Al realizar las mediciones sobre TNM, se obtuvo señal nula para las tres moléculas, es decir que el óxido denso no es permeable a ellas (Figura 4.12 B). Por consiguiente, la señal que se obtiene al estudiar las PDMTs puede atribuirse a las sondas que difunden solamente a través de los mesoporos hacia el sustrato.

Al analizar los voltagramas obtenidos aplicando distintas velocidades de barrido de potencial, se pudieron estimar los valores de las constantes de transferencia de carga en la interfase solución-ITO para cada una de las sondas en las condiciones experimentales utilizadas. Para ello se utilizaron las ecuaciones reportadas por Nicholson que vinculan los parámetros ΔE_p y k^0.[28] Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Valores de ΔE_p a 50 mV/s, constantes de transferencia de carga (k^0), coeficientes de difusión (D) y diámetro para las distintas sondas sobre ITO.

Sonda	D (10^{-6} cm^2/s)*	ΔE_p (mV)	k^0 (10^{-3}cm/s)	Diámetro (nm)*
Ferrocenomentanol	7	110 ± 10	4 ± 1	0,55
$Fe(CN)_6^{3-}$	7	120 ± 10	2 ± 1	0,60
$Ru(NH_3)_6^{3+}$	8,4	75 ± 10	8 ± 1	0,45

* Valores extraídos de las referencias [55-56]

Como se mencionó anteriormente, se reconoció el comportamiento cuasirreversible (ΔE_p> 59 mV) y la variabilidad de la constante k^0 a lo largo de la superficie del sustrato.

Por otro lado, en los voltagramas obtenidos para las PDMTs se observaron comportamientos diferentes según se tratara de una sonda positiva, neutra o negativa. En particular, en las condiciones de este experimento, las paredes del óxido mesoporoso poseen carga negativa,[27; 50] por lo tanto, repelen a la sonda negativa mientras que facilitan el ingreso de la positiva. Es por este motivo que algunos de los voltagramas registrados con $Fe(CN)_6^{3-}$ generan señales menos intensas que el ITO sin modificar, mientras que $Ru(NH_3)_6^{3+}$ da lugar a señales incluso mayores que en ausencia de película.[21; 52] Son estos comportamientos particulares los que enriquecen la información obtenida con esta técnica, como se ahondará en las próximas secciones.

4.4.2.2 Efecto de la geometría del área de ITO expuesta

Como primer paso para comprender las respuestas electroquímicas obtenidas, es importante analizar el efecto del área de ITO expuesta a la solución cuando éste se encuentra recubierto ya sea con una película de TNM o con una PDMT. En el caso de un macroelectrodo, la corriente es proporcional al área del mismo que está en contacto con la solución de trabajo.[15] Una forma de confirmar el alcance de esta afirmación consistió en exponer a la solución de la sonda neutra (ferrocenometanol) un porcentaje de ITO descubierto y otro de ITO cubierto por una película no mesoporosa, tal como se esquematiza en la Figura 4.13.

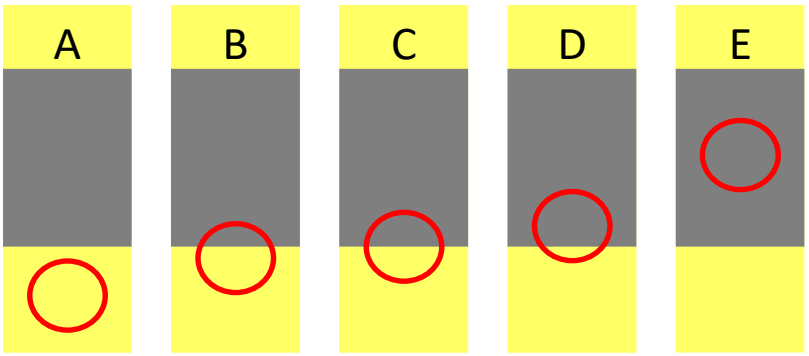


Figura 4.13. El círculo rojo representa la zona de muestra expuesta a la solución. Porcentaje del área de ITO sin modificar (zonas amarilla) expuesta a la solución es: (A) 100%, (B) 66%, (C) 50%, (D) 33%, (E) 0%. El área restante corresponde a la zona cubierta (zona gris) con la película no mesoporosa.

En cada una de las configuraciones destacadas en la Figura 4.13, se registró un voltagrama a 50 mV/s utilizando como cubrimiento una película de SiO_2 no mesoporoso (SNM) y otra de TiO_2 no mesoporoso (TNM). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.14.

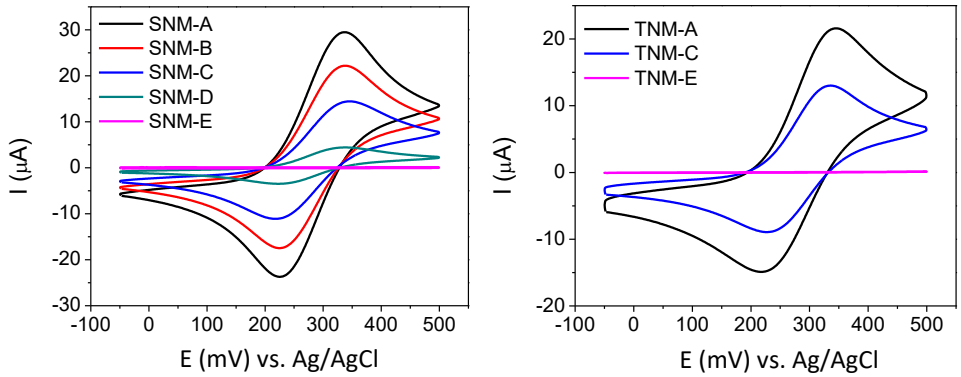


Figura 4.14. Voltagramas obtenidos a 50 mV/s para Ferrocenometanol 1 mM y KCl 100 mM en el sistema ITO-SNM (izquierda) y en ITO-TNM (derecha) según posiciones indicadas en la Figura 4.13.

De acuerdo a los voltagramas obtenidos (Figura 4.14), es evidente que para el sistema TNM, la corriente es proporcional al área de ITO expuesta, donde la fracción cubierta con la película no mesoporosa resulta aislante, como se demostró previamente (Figura 4.12 B). Se registró el mismo comportamiento al estudiar el sistema SNM, donde pudieron evaluarse también situaciones intermedias.

El área de ITO expuesta cuando éste se encuentra cubierto con una PDMTs se asume que es igual al área porosa en la superficie de la película (es decir, lo que se percibe en las imágenes de SEM). Para estimar el área porosa se tuvo en cuenta la estructura 3D de cada sistema, la geometría del plano paralelo al sustrato y el tamaño de los poros, analizados en el Capítulo 2. El cálculo detallado del área ocupada por los poros en el plano paralelo al sustrato se encuentra en la Sección 4.7 (Apéndice) y los resultados se reúnen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Parámetros estructurales de TB, TF y TP: diámetro de poro (D_{poro}), distancia interporo ($d_{interporo}$), distancia entre los planos (-110), parámetro de red (*a)* y porcentaje del área ocupada por poros.

Muestra	D_{poro}(nm)	d_{-110} (nm)(GISAXS)	a_{BCC}(nm)	Área poros (%)
TB200	3,2 ± 0,3	6,4 ± 0,3	9,1 ± 0,5	16 ± 6
TB350	4,2 ± 0,3	6,4 ± 0,3	9,1 ± 0,5	24 ± 9
TB400	3,6 ± 0,3	6,4 ± 0,3	9,1 ± 0,5	18 ± 7
TF200	6,0 ± 0,3	13,0 ± 0,3	18,4 ± 0,5	12 ± 3
TF350	6,4 ± 0,3	13,0 ± 0,3	18,4 ± 0,5	14 ± 3
TF400	6,4 ± 0,3	13,0 ± 0,3	18,4 ± 0,5	14 ± 3
Muestra	**D_{poro}(nm)**	**$d_{interporo}$(nm)(SEM)**	**a_{FCC}(nm)**	**Área poros (%)**
TP200	8,2 ± 0,9	17 ± 1	24,0 ± 0,5	21 ± 3
TP350	8,4 ± 0,9	17 ± 1	24,0 ± 0,5	22 ± 3
TP400	8,8 ± 0,9	17 ± 1	24,0 ± 0,5	24 ± 3

Como se muestra en la Tabla 4.2, las áreas ocupadas por poros son inferiores a las reportadas en bibliografía y se encuentran en el rango 9-33%. Estos valores están en concordancia con los obtenidos mediante el análisis de imágenes de SEM de la superficie de las películas: TB 13-25%; TF 12-18% y TP 25-28% (ver Apéndice, Sección 4.7).

En bibliografía se menciona que el área de ITO expuesta para los sistemas mesoporosos es del 67-68%.[24; 57] No obstante, dicho valor sólo es cierto en un caso hipotético donde los poros presentaran un empaquetamiento compacto y las paredes de óxido entre ellos fueran infinitamente delgadas, lo cual no se cumple en el caso de las películas utilizadas en esta tesis (ver Capítulo 2).

Es apropiado en esta instancia comparar la respuesta en las situaciones A y C (Figura 4.13) respecto al ITO cubierto con una PDMT. Los voltagramas comparados se encuentran en la Figura 4.15.

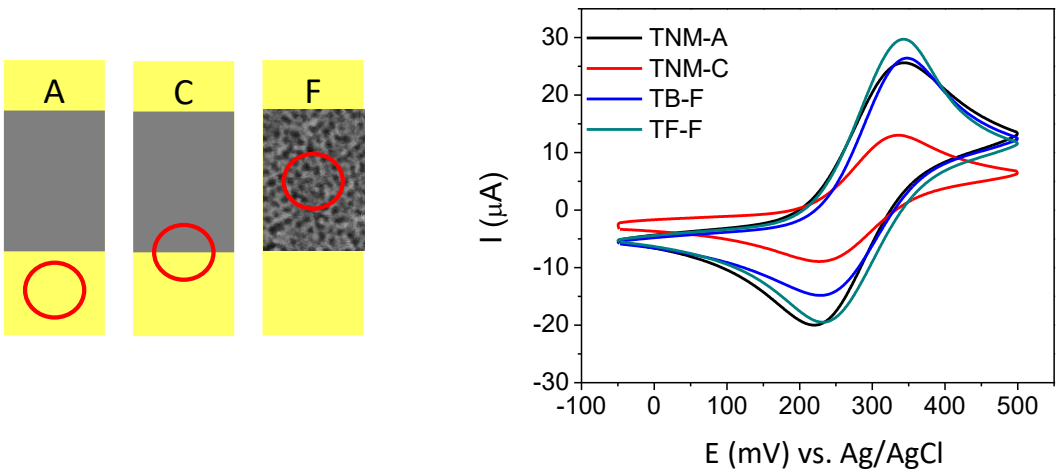


Figura 4.15. Porción de muestra expuesta a la solución (círculo rojo) y voltagramas obtenidos a 50 mV/s con Ferrocenometanol 1 mM y KCl 100 mM de los sistemas ITO-TNM, TB y TF. Las condiciones A y C corresponden al sistema ITO-TNM. La condición F corresponde a una PDMT.

Como se aprecia en la Figura 4.15, la señal electroquímica obtenida al exponer 100% de las PDMTs, TF o TB, resulta similar a la registrada al exponer 100% del TO sin modificar (caso A). Intuitivamente, debido a que los poros representan un área pequeña de la superficie del electrodo, se esperaba obtener una señal menor al caso de exponer 50% de ITO (caso C).[24; 57] De estos experimentos se desprende entonces que no es lo mismo cubrir un mismo porcentaje determinado de ITO con TNM que con una PDMT. Es decir, la geometría y dimensiones de la distribución del área activa cumplen un rol fundamental en la respuesta electroquímica del electrodo. Este comportamiento se analiza en detalle más adelante.

4.4.2.3 Análisis según modelo de Randles-Ševčík

En trabajos previos relativos a películas mesoporosas se encuentran gráficos de corriente de pico (Ip) en función de $\boldsymbol{v}^{1/2}$ y un posterior análisis del sistema aplicando la ecuación de Randles-Ševčík[15; 58-60] corregido por el área de ITO expuesta para cada sistema.[18; 24; 27; 57] Dichos gráficos provienen de un rango acotado de $\boldsymbol{v}$ e incluso, en su interpretación, no tienen en cuenta que el área de ITO expuesta no es necesariamente proporcional a las corrientes medidas, como se demostró en la Sección 4.4.2.2.

En esta tesis se analizaron las respuestas obtenidas en función de la velocidad de barrido de potencial en el intervalo 5 a 500 mV/s. A fin de independizarse del efecto del sustrato (consecuencia de su constante de transferencia de carga) y reconocer el efecto de las películas utilizadas sobre el transporte de las sondas, aquí se construyeron gráficos de corriente de pico de cada sistema en función de la corriente de pico obtenida sobre ITO sin modificar (Figura 4.16). En los mismos se muestran sólo los sistemas tratados a 350 °C, para mayor claridad.

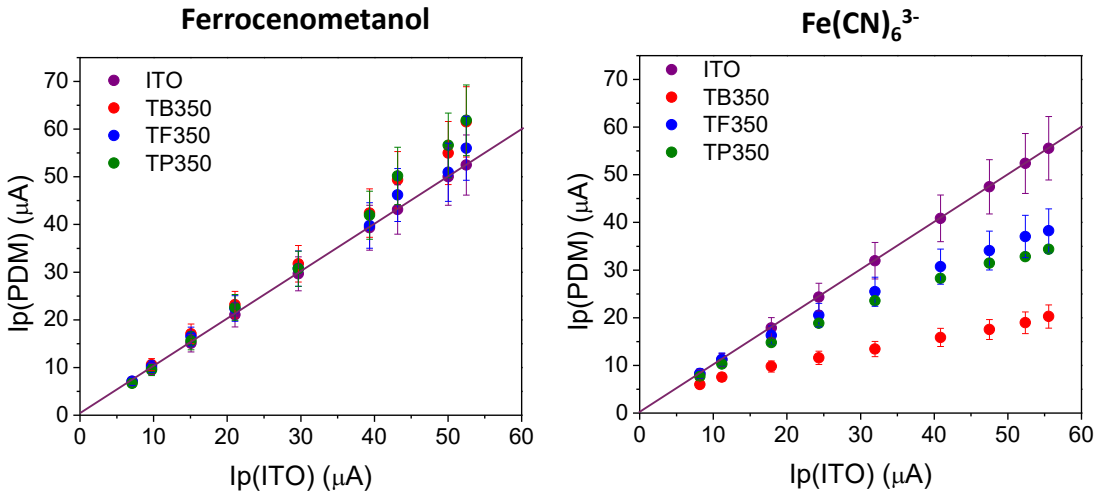


Figura 4.16. Corriente de pico para ITO y para ITO cubierto con distintas películas (TB350, TF350 y TP350) en función Ip de ITO sin modificar con velocidades de barrido de potencial de 5; 10; 25; 50; 100; 200; 300 y 500 mV/s para las soluciones de Ferrocenometanol (izquierda) y de Ferricianuro de potasio (derecha). La línea de pendiente 1 fue agregada para mayor claridad.

Para las sondas Ferrocenometanol y $Fe(CN)_6^{3-}$, las tendencias obtenidas (Figura 4.16) son muy diferentes. En presencia de la sonda neutra, se obtuvieron corrientes de pico similares a las de ITO sin modificar. Mientras que con Ferricianuro, los comportamientos se alejaron del de ITO sin modificar. Este desvío se acentuó a altas velocidades, es decir, cuando el espesor de la capa de difusión es menor. Por lo tanto, no es una diferencia debida a una constante de proporcionalidad, como sería en el caso de disminuir el área activa de manera macroscópica; sino que está involucrado algún otro factor que hasta ahora no fue tenido en cuenta. En el caso de aplicar el modelo de Randles-Ševčík, se debe graficar la corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial. La obtención de una recta permitiría calcular de la pendiente un coeficiente de difusión de la sonda para el sistema involucrado. Para los sistemas estudiados en esta tesis se obtuvieron los gráficos mostrados en la Figura 4.17.

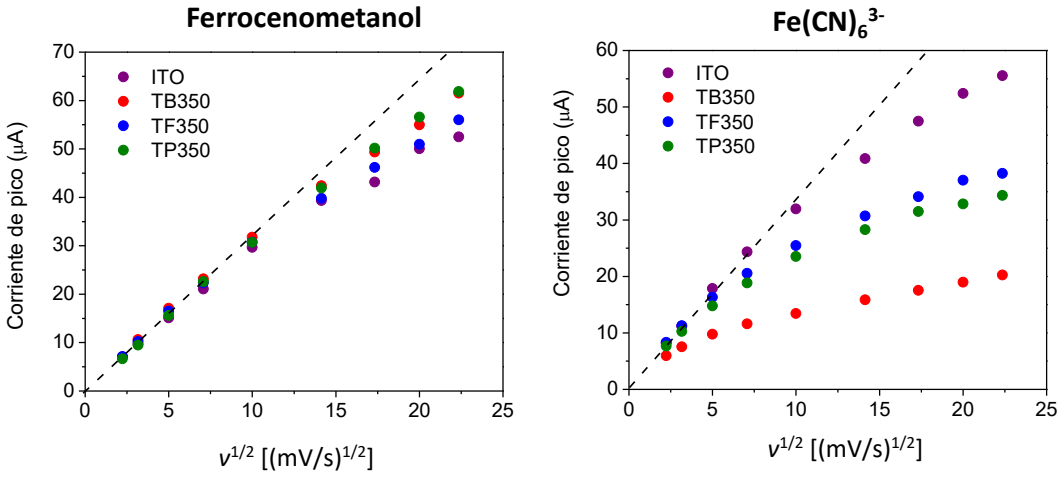


Figura 4.17. Corriente de pico para ITO y para ITO cubierto con distintas películas (TB350, TF350 y TP350) en función de la $\mathbf{v}^{1/2}$ con velocidades de barrido de potencial de 5; 10; 25; 50; 100; 200; 300 y 500 mV/s para las soluciones de Ferrocenometanol (izquierda) y de Ferricianuro de potasio (derecha). La línea recta punteada fue agregada para mayor claridad.

En una mirada rápida a la Figura 4.17, se observan desviaciones de la linealidad para ambas sondas desde velocidades moderadas. Estas desviaciones podrían atribuirse a un bajo valor de k^0 del ITO frente a las sondas estudiadas (equivalente a decir que la sonda presenta un comportamiento cuasirreversible), a un cambio en el coeficiente de difusión efectivo según el espesor de difusión involucrado para cada ***v*** o a cambios en el régimen de difusión en función de ***v*** (como ocurre en electrodos parcialmente bloqueados). En cualquiera de estos escenarios, no se cumplen las hipótesis del modelo de Randles-Ševčík,[58-60] por lo tanto, no sería correcto aplicarlo.

En conclusión, se puede decir que la presencia de las películas tiene impacto directo en la detección de las sondas involucradas que no está relacionado con la cantidad de ITO cubierto con TiO_2, sino con la estructura del material. En la próxima sección se propone una explicación basada en el modelo electrodos parcialmente bloqueados que permite justificar los resultados obtenidos en esta tesis.

4.4.2.4 Análisis según modelo de electrodos parcialmente bloqueados

A fin de entender las propiedades de transporte en las matrices porosas, se trabajó en colaboración con el Dr. Sergio Dassie, el Dr. Ariel Fernández y el Lic. Franco Zanotto, en el Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC- Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba).

En el contexto de electrodos parcialmente bloqueados (EPB) y en el de arreglo de ultramicroelectrodos (UME) existen varios escenarios posibles que involucran a la difusión lineal

semi-infinita y a la difusión radial hemiesférica.[15] Cada contribución está relacionada con el área total de electrodo bloqueado y cómo ésta se encuentra distribuida en la superficie del electrodo. En algunos casos, es posible pasar de un régimen a otro variando la velocidad de barrido de potencial. En cada situación, la forma de los voltagramas es diferente como se puede apreciar en la Figura 4.18.

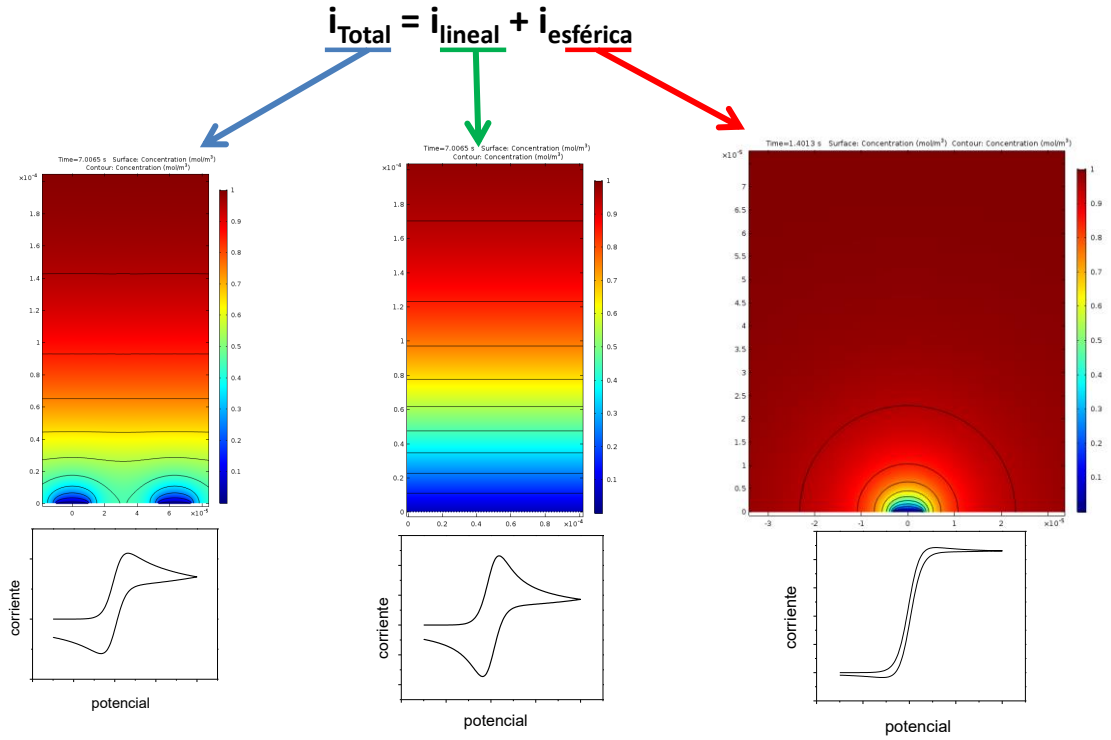


Figura 4.18. Perfiles de concentraciónyvoltagramas característicos para un régimen de difusión mixto lineal y esférico (izquierda), un régimen de difusión lineal (medio) y uno de difusión esférica (derecha).

De manera anticipada, teniendo presente las formas de los voltagramas obtenidos en esta tesis (mostrados en las próximas subsecciones) y comparándolas con los de la Figura 4.18, se puede inferir que los comportamientos obtenidos corresponden a un régimen de difusión mixto lineal y esférico. Para profundizar esta hipótesis, es imprescindible considerar no sólo la corriente de pico sino también la forma de los voltagramas registrados con cada película a las distintas velocidades de barrido de potencial. A continuación se detalla este análisis, dividido de acuerdo a las características de los distintos sistemas estudiados.

4.4.2.4.1 Sonda neutra en PDMTs calcinadas a 350 °C

Como primer paso es conveniente analizar los resultados del os sistemas calcinados a 350 °C. Esta temperatura de calcinación es la más utilizada en la bibliografía, ya que garantiza una total

remoción del surfactante y una buena conectividad entre los poros sin comprometer la estabilidad de la estructura del material.[61-64] En el caso de la sonda neutra, Ferrocenometanol, todos los sistemas presentaron la misma respuesta electroquímica, igual a la del sustrato sin cubrir. Esta observación permite concluir que la presencia de la película no interfiere en el transporte de dicha sonda tal como se observa en los voltagramas de la Figura 4.19.

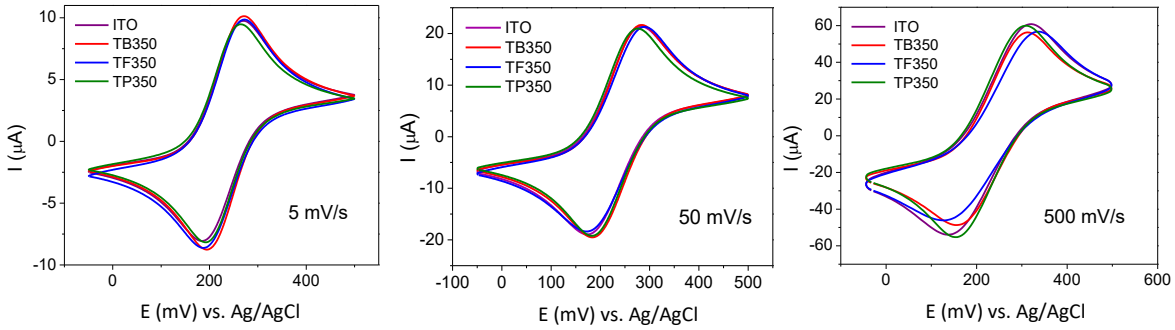


Figura 4.19. Voltagramas registrados sobre ITO, TB350, TF350 y TP350 con una solución de Ferrocenometanol 1 mM y KCl 100 mM a 5; 50 y 500 mV s^{-1} (de izquierda a derecha).

Como se observa en la Figura 4.19, no sólo el valor de corriente de pico sino también la forma de los voltagramas es igual para las películas que para ITO sin modificar, en todo el intervalo de velocidades analizado. Este resultado se puede explicar a partir del modelo de EPB considerando que las PDMTs están compuestas por un arreglo de electrodos pequeños y muy cercanos entre sí, cuyo espesor es despreciable y que toda molécula que alcance la superficie de la película es detectada sobre el ITO. Se puede hablar en este caso de un arreglo de nanoelectrodos, esquematizado en la Figura 4.20. En este escenario, los perfiles de difusión de cada área activa (o nanoelectrodo) se solapan generando un frente de difusión plano, igual al del ITO sin cubrir.

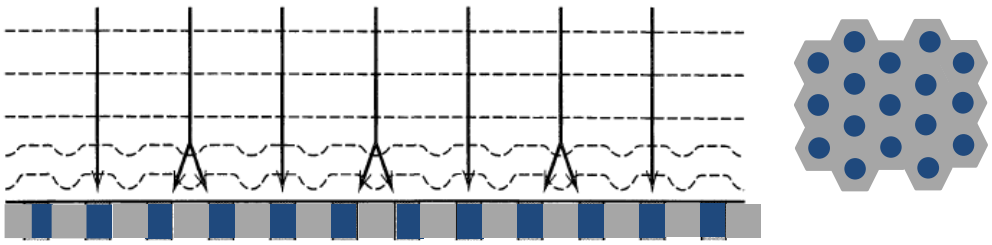


Figura 4.20. Esquema de un arreglo de nanoelectrodos (azul), pequeños y cercanos entre sí, rodeados de un material aislante (gris). Los perfiles de difusión en torno a cada nanoelectrodo se solapa con el contiguo formando un frente de difusión plano. Su comportamiento es equivalente al de un electrodo plano donde se registra difusión lineal semi-infinita.

Se realizó un modelo de arreglo de nanoelectrodos que fue resuelto utilizando el programa comercial COMSOL *Multiphysics*, se pudieron obtener perfiles de concentración para dos escenarios: el de un electrodo plano y el de un arreglo de UME de 0,25 µm de radio. Para ello se utilizó el modelo de Matsuda y un método de resolución de elementos finitos. En la Figura 4.21 se muestran los perfiles de concentraciones para un mismo tiempo de experimento y los voltagramas resultantes.

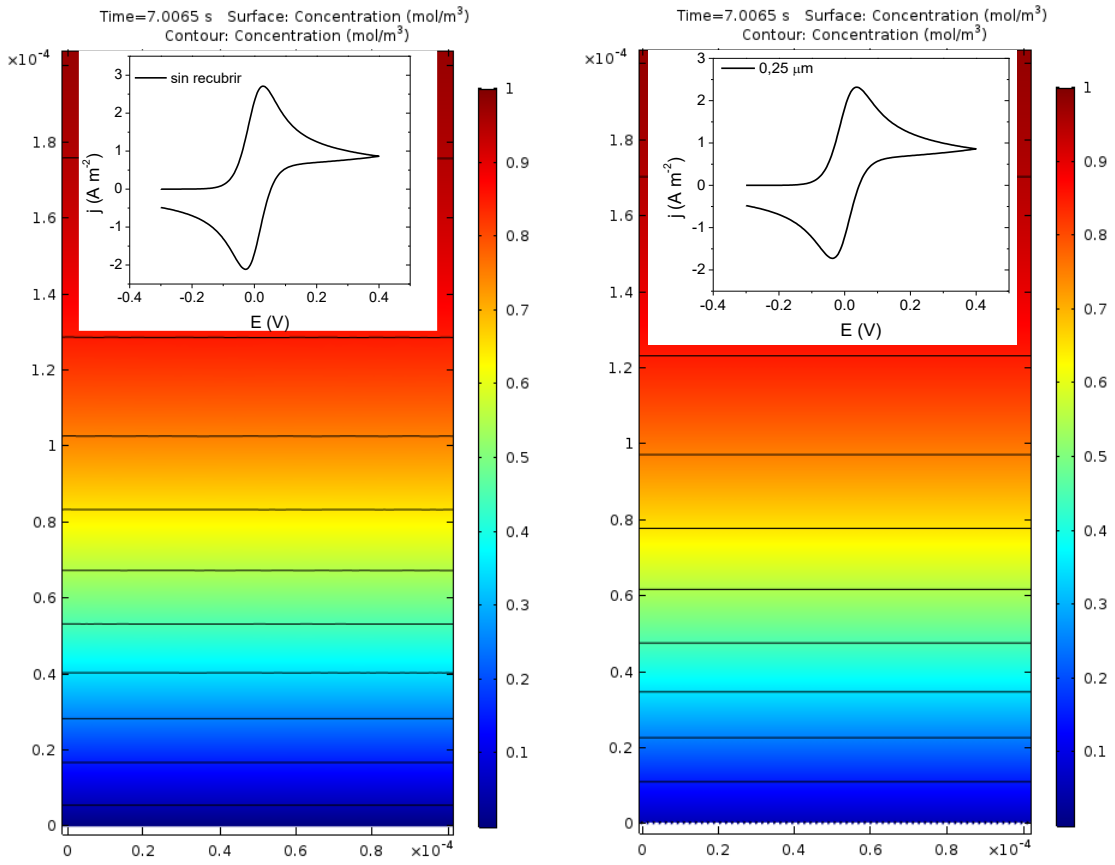


Figura 4.21. Perfiles de concentración y voltagramas simulados para un mismo tiempo de experimento para el caso de un electrodo plano (izquierda) y para el de un arreglo de ultramicroelectrodos de 0,25 µm de radio (derecha), obtenidos utilizando el modelo de Matsuda y un método de resolución de elementos finitos.

En ambos casos, el frente de difusión fue lineal y las formas de los voltagramas correspondieron a una situación de difusión lineal semi-infinita. Si el arreglo de UME tuviera dimensiones aún más pequeñas, cercanas a las distancias promedio entre mesoporos de las PDMTs, la superposición de las capas difusionales de cada área activa sería mayor y el comportamiento no podría diferenciarse del de un electrodo plano. Justamente, esta es la situación obtenida para la sonda neutra en las películas tratadas a 350 °C.

4.4.2.4.2 Sonda neutra en sistemas calcinados a 400 °C

Las PDMTs sometidas a 400 °C presentaron características estructurales levemente diferentes que a 350 °C, ya que sufrieron mayor condensación del óxido de titanio y mayor contracción del espesor debido a la mayor temperatura, lo cual modificó la distribución de tamaños de poros y cuellos de las matrices porosas y su volumen poroso (analizado en el Capítulo 2). Los voltagramas generados con estos electrodos se muestran en Figura 4.22.

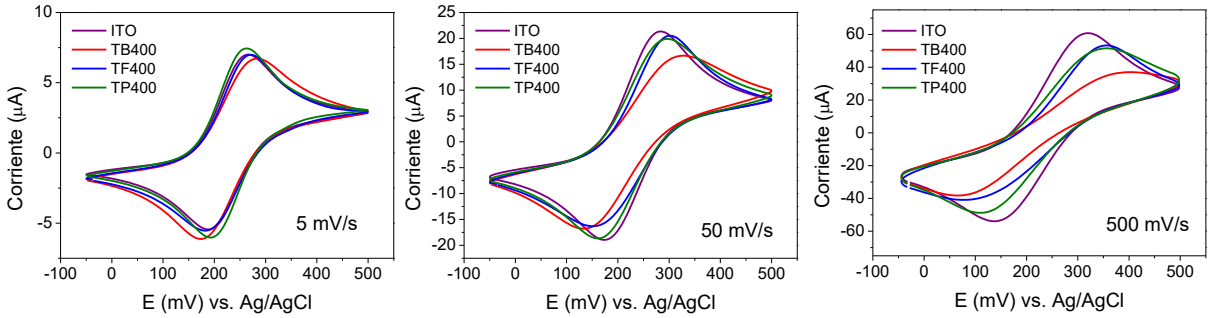


Figura 4.22. Voltagramas registrados sobre ITO, TB400, TF400 y TP400 con una solución de Ferrocenometanol 1 mM y KCl 100 mM a 5; 50 y 500 mV s^{-1} (de izquierda a derecha).

Las PDMTs tratadas a 400 °C presentaron respuestas electroquímicas similares al ITO sin modificar y, por lo tanto, a las sometidas a 350 °C. En general, las diferencias de corriente registradas se encontraron dentro del rango de variabilidad de los sustratos utilizados, excepto para el voltagrama obtenidos con el electrodo TB400 a alta velocidad de barrido de potencial. Si bien la diferencia de intensidad no es significativamente distinta al resto de los sistemas, la forma del voltagrama sí lo es.

Cualitativamente, este comportamiento equivale a comparar un electrodo plano, o un arreglo de nanoelectrodos que se comporta como un electrodo plano, con un electrodo parcialmente bloqueado tal como se ejemplifica en la Figura 4.23.

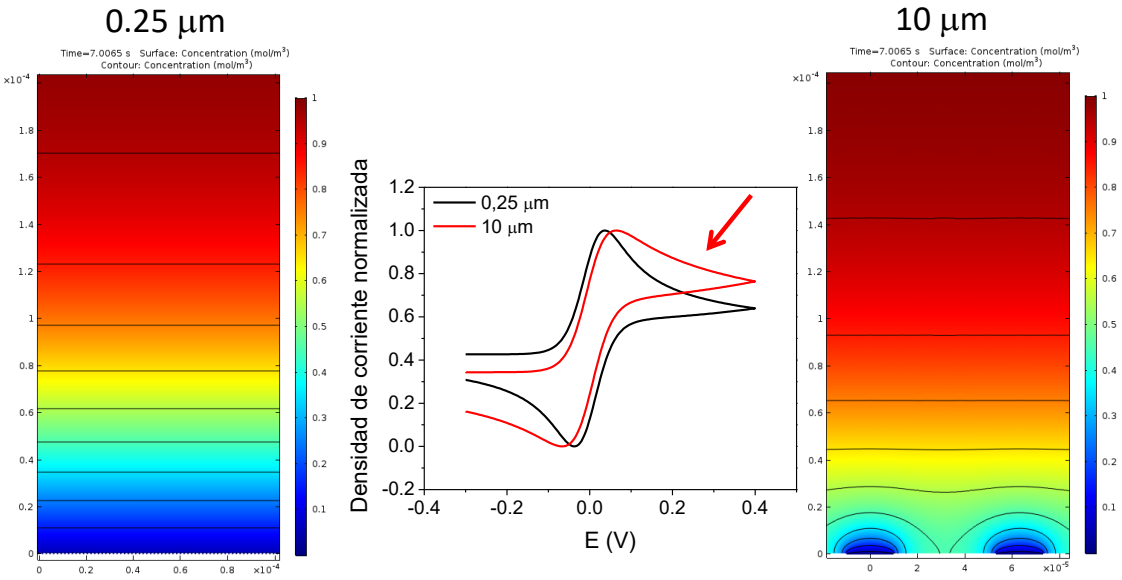


Figura 4.23. Perfiles de difusión a un mismo tiempo y voltagramas obtenidos con el modelo de Matsuda para un EPB con áreas activas de 0,25 µm (izquierda) y de 10 µm (derecha) de radio. Obtenidos a 50 mV s^{-1} donde el área activa es sólo del 10% de la superficie del electrodo.

Como se observa en la Figura 4.23, en el caso de un arreglo de nanoelectrodos se obtiene un comportamiento de difusión lineal caracterizado por un perfil lineal de concentración y un voltagrama cuya corriente cae en $\boldsymbol{v}^{1/2}$ luego de alcanzar la corriente de pico. En cambio, cuando se trata de un EPB con áreas activas más grandes y más separadas, los perfiles de difusión no son totalmente lineales sino que tienen una componente hemiesférica; como consecuencia, la forma del voltagrama se modifica y la caída de corriente ya no presenta dependencia tipo $\boldsymbol{v}^{1/2}$ (ver flecha roja en el voltagrama de la Figura 4.23). Cabe destacar que este cambio de régimen no se observa sobre ITO sin modificar.

El comportamiento de EPB fue modelado por Matsuda.[30; 32] En el modelo propone una representación geométrica simplificada de zonas activas (conductoras) e inactivas (aislantes), necesaria para el cálculo teórico de voltagramas, que se ilustran en la Figura 4.24.

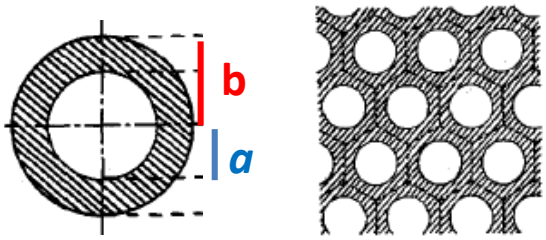


Figura 4.24. Ilustración de una representación geométrica simplificada de un EPB. En blancos se indican las zonas activas y en rayado las inactivas. Adaptada de [30; 32].

En el contexto del modelo, se define θ como la fracción de área inactiva y cumple con la ecuación 4.5.

$$\theta = 1 - \frac{a^2}{b^2} \qquad \textbf{Ecuación 4.5}$$

Entonces, la manera más directa de observar el cambio de régimen de difusión consistió en normalizar los voltagramas por el valor de la corriente de pico. En la Figura 4.25 se muestran los voltagramas, normalizados por la corriente de pico, obtenidos para las películas tratadas a 400 °C en presencia de Ferrocenometanol.

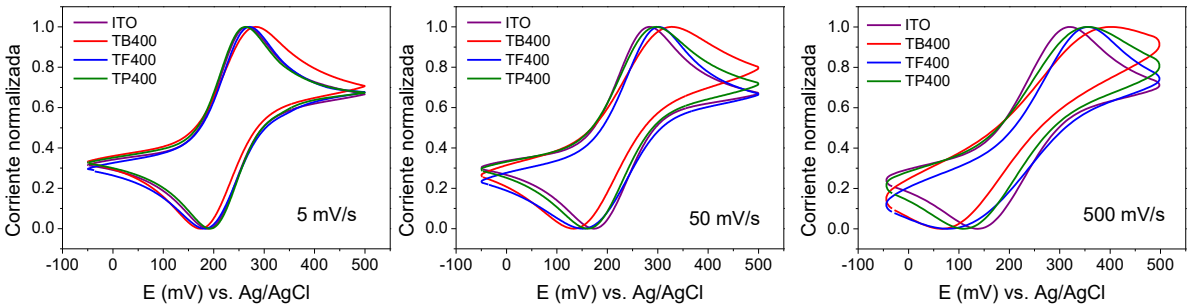


Figura 4.25. Voltagramas normalizados por corriente de pico registrados sobre ITO, TB400, TF400 y TP400 con una solución de Ferrocenometanol 1 mM y KCl 100 mM a 5; 50 y 500 mV s^{-1} (de izquierda a derecha).

Al analizar los voltagramas normalizados de TB400 se percibió que, al aumentar la velocidad de barrido de potencial, su forma perdió su apariencia de difusión lineal pasando a una forma de difusión mixta lineal-esférica. Teniendo en cuenta estas similitudes entre los resultados experimentales (Figura 4.22 y Figura 4.25) y los calculados (Figura 4.23), se infiere que el sistema TB400 utilizado como electrodo se comporta como un EPB donde hay zonas activas y zonas inactivas. Un intento de asignarle significado físico a esta similitud consiste en pensar que hay conjuntos de poros desde los cuales es posible acceder al ITO ("zonas activas") tal como en el caso del Ferrocenometanol en sistemas calcinados a 350°C, y conjuntos de poros desde los cuales esto no es posible ("zonas inactivas"). El hecho de que una zona del electrodo sea inactiva se atribuye a una conectividad ineficiente entre poros desde la superficie hasta el sustrato. Un esquema representando esta situación se muestra en la Figura 4.26 y la Figura 4.27.

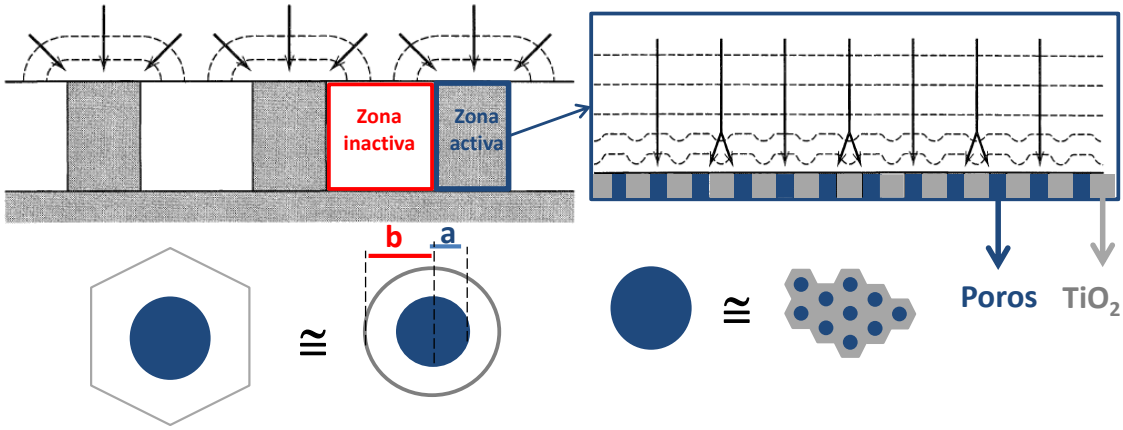


Figura 4.26. Esquema de zonas activas y zonas inactivas. La zona activa está compuesta por un arreglo de nanoelectrodos (poros) desde los cuales la sonda llega a ser detectada sobre el ITO.

Esquemáticamente, en la Figura 4.27 se muestran las zonas activas (oscuras) y las zonas inactivas (claras) y la aproximación geométrica realizada para explicar el comportamiento de las PDMTs a partir del modelo de Matsuda.

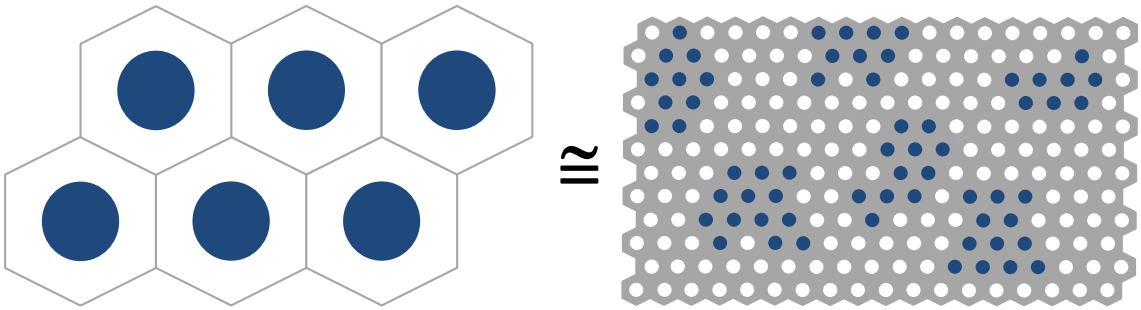


Figura 4.27. Esquema cualitativo de las zonas activas (oscuras) y las zonas inactivas (claras) según la aproximación geométrica realizada para aplicar el modelo de Matsuda.

El planteo de la existencia de zonas y no de poros aislados (serían zonas inactivas puntuales) se presenta aquí, pues es la presencia de efectos de borde más o menos solapados lo que explica la obtención de voltagramas típicos de difusión mixta lineal-hemiesférica.

El hecho de que el sistema TB400 posea zonas inactivas, no presentes en TB350, se atribuye a cambios en la accesibilidad de la película provocados por la evolución estructural de la película. En este sistema en particular, esto generó una disminución del volumen poroso (ver resultados PEA en el Capítulo 2) cuando la película fue depositada sobre ITO. Debido a que el ordenamiento de los poros no fue de largo alcance, la mayor temperatura generó una mesoestructura menos accesible.

4.4.2.4.3 Sonda neutra en sistemas calcinados a 200 °C

Las películas TB y TP tratadas a 200 °C y extraídas con EtOH dan resultados marcadamente diferentes entre sí como se puede apreciar en la Figura 4.28. Cabe aclarar que el sistema TF200 no fue analizado ya que no fue posible reproducir sus resultados de manera confiable en el tiempo de desarrollo de esta tesis.

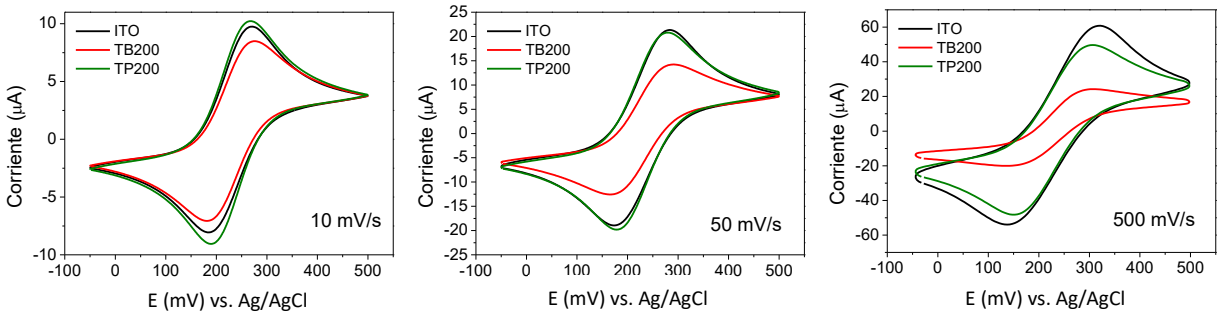


Figura 4.28. Voltagramas registrados sobre ITO, TB200 y TP200 con una solución de Ferrocenometanol 1 mM y KCl 100 mM a 10; 50 y 500 mV s^{-1} (de izquierda a derecha).

Como se observa en los voltagramas presentados en Figura 4.28, las corrientes obtenidas con TP200 fueron equivalentes a las de ITO, mientras que con TB200 fueron menores. El comportamiento mostrado por el sistema TB200 se puede atribuir a diversos factores, varios de los cuales se describieron en el Capítulo 2: (i) la superficie porosa es menos hidrofílica por la presencia de fragmentos de surfactante parcialmente degradado que no ha sido posible remover; (ii) la conectividad entre poros es menos eficiente por la menor contracción de la película; (iii) los poros y, en consecuencia, los cuellos son de menor tamaño debido a un menor grado de condensación de las paredes. Cabe recordar que al usar P123 como molde de poros, el ordenamiento 3D de los mismos es diferente y el tamaño de poros y cuellos es mayor que para el caso de Brij 58. Estas diferencias traen como consecuencia que o bien la eliminación del surfactante sea más eficiente, o bien que el efecto de la hidrofobicidad de los remanentes carbonados no sea tan influyente como en caso de TB. A su vez, el ordenamiento $Fm\bar{3}m$ resulta más interconectado pues cada poro tiene en promedio mayor número de poros vecinos que en el caso de la estructura $Im\bar{3}m$.[65]

Además de una clara diferencia en la intensidad de los voltagramas obtenidos con TB200 respecto al ITO, se puede apreciar un cambio de forma. Para visualizarlo mejor, conviene representar los voltagramas normalizados por la corriente de pico tal como se muestra en la Figura 4.29.

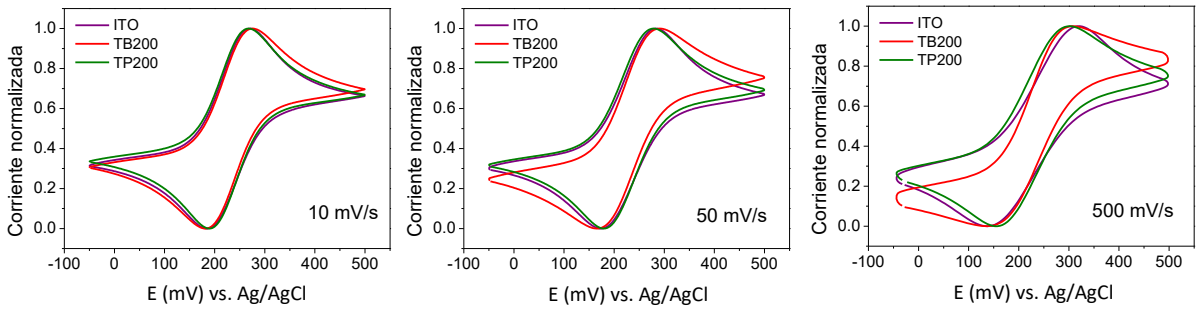


Figura 4.29. Voltagramas normalizados por corriente de pico registrados sobre ITO, TB200 y TP200 con una solución de Ferrocenometanol 1 mM y KCl 100 mM a 10; 50 y 500 mV s^{-1} (de izquierda a derecha).

En la Figura 4.29 se observa que el sistema TP200 se comportó como un electrodo plano, tal como ocurrió para TP350, para todas las velocidades aplicadas. Para el electrodo TB200, en cambio, se observó que los voltagramas se modificaron al aumentar ***v*** como si ocurriera un cambio de régimen difusional lineal a uno difusional mixto: lineal + hemiesférico, tal como se observó para TB400. Este comportamiento es similar al de un electrodo parcialmente bloqueado. Por lo tanto, se calcularon voltagramas utilizando el modelo de Matsuda. Se probaron distintas combinaciones de las variables a, b y cubrimiento inactivo (θ). En la Figura 4.30 se grafican los voltagramas calculados aplicando el modelo de Matsuda para una electrodo plano (representando al ITO) y para un electrodo parcialmente bloqueado (representando a la PDMT). Los resultados que se muestran en dicha figura se obtuvieron utilizando las condiciones: k^0 = 5.10^{-3} cm/s - θ = 0,70 – a = 65 µm - b = 119 µm – D = 7.10^{-6} cm^2/s – área total = 1 cm^2, para tres velocidades de barrido de potencial: 10; 50 y 500 mV/s, y representan las situaciones más cercanas a las mediciones experimentales que pudieron encontrarse durante el transcurso de esta tesis.

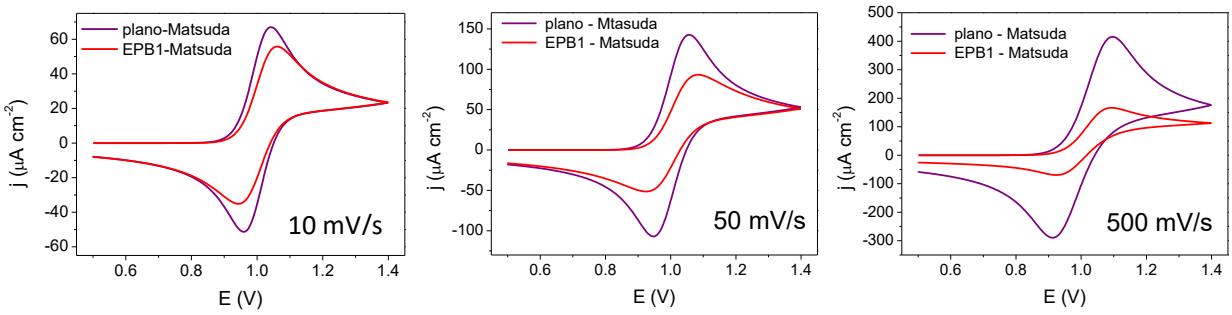


Figura 4.30. Voltagramas calculados con el modelo de Matsuda utilizando los siguientes parámetros: (ITO) k^0 = 5.10^{-3} cm/s - θ = 0 – D = 7.10^{-6} cm^2/s – área total = 1 cm^2 y (EPB) k^0 = 5.10^{-3} cm/s - θ = 0,70 – a = 65 µm - b = 119 µm – D = 7.10^{-6} cm^2/s – área total = 1 cm^2, para tres velocidades de barrido de potencial: 10; 50 y 500 mV/s.

Los voltagramas calculados con el modelo de Matsuda, intentando reproducir las respuestas experimentales del ITO sin modificar y del electrodo TB200 frente a la sonda Ferrocenometanol

(Figura 4.30), muestran un buen acuerdo con las mediciones (Figura 4.28) en cuanto a sus intensidades de corriente. De igual manera, se analizó la similitud entre los voltagramas normalizados por la corriente de pico, que se muestran en la Figura 4.31.

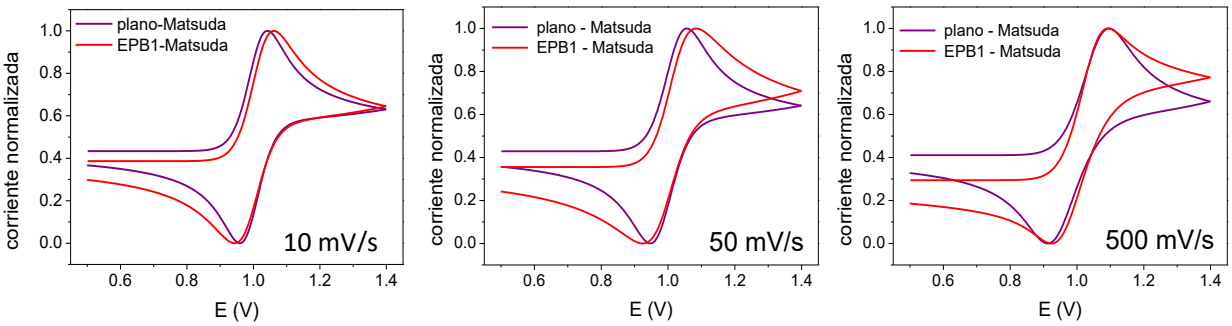


Figura 4.31. Voltagramas normalizados por la corriente de pico calculados con el modelo de Matsuda utilizando los siguientes parámetros: (ITO) $k^0 = 5.10^{-3}$ cm/s - θ = 0 – D = 7.10^{-6} cm^2/s – área total = 1 cm^2 y (EPB) $k^0 = 5.10^{-3}$ cm/s - θ = 0,70 – a = 65 µm– b = 119 µm – D = 7.10^{-6} cm^2/s – área total = 1 cm^2, para tres velocidades de barrido de potencial: 10; 50 y 500 mV/s.

Salta a la vista la semejanza entre los voltagramas calculados (Figura 4.31) y los experimentales (Figura 4.29). La similitud de intensidades y de formas entre indica que el electrodo TB200 se comporta como un EPB cuyos parámetros característicos son: θ = 0,70 – a = 65 µm – b = 119 µm.

En resumen, la difusión de la sonda neutra se ve afectada por el tamaño de poros y cuellos de la membrana. En el caso de TB200, el tamaño promedio de cuellos fue de 1,8 nm mientras que la sonda posee un diámetro de 0,45 nm (Tabla 4.1). Si bien parece una diferencia significativa, el tamaño de los cuellos no es único, sino que se trata de una distribución. Además, podrían comportarse como si su tamaño efectivo fuera menor por los efectos de hidrofobicidad mencionados previamente y/o que la movilidad de las moléculas se vea reducida por efecto del confinamiento del solvente.[66] Aquí se propone que las zonas activas están conformadas por aquellos poros desde los cuales los caminos posibles que los conectan con el sustrato están formados por los cuellos más grandes, mientras que las zonas inactivas se conforman por aquellos poros desde los cuales los caminos posibles para acceder al sustrato estén más restringidos, por la presencia de cuellos más pequeños.

4.4.2.4.4 Sonda negativa en sistemas calcinados a 350 °C

Al utilizar la sonda negativa, para las tres películas tratadas a 350 °C se obtuvieron voltagramas con menor intensidad de corriente que los correspondientes al sustrato sin recubrir. En particular, se pudo destacar que las intensidades de TF350 y TP350 fueron similares entre sí mientras que las de TB350 fueron menores, como se observa en la Figura 4.32.

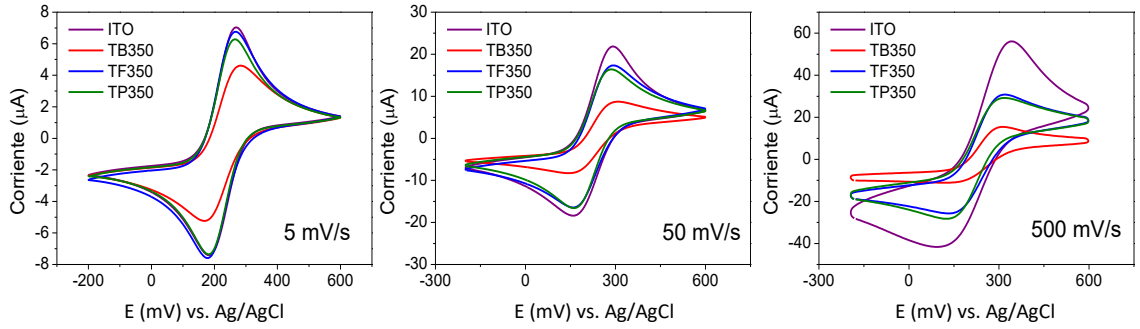


Figura 4.32. Voltagramas registrados sobre ITO, TB350, TF350 y TP350 con la solución de $Fe(CN)_6K_3$ 1 mM y KCl 100 mM a 5; 50 y 500 mV s^{-1} (de izquierda a derecha).

A priori, la obtención de voltagramas con menor intensidad de corriente (Figura 4.32) se atribuye a un efecto de repulsión electrostática entre las paredes de la matriz porosa (cargada negativamente en las condiciones del experimento) y la sonda cargada negativamente. Como consecuencia de esta exclusión, parte de la sonda no logra alcanzar al ITO debajo de la película en el tiempo del experimento. La menor corriente se registró junto con un cambio de forma de voltagrama como se muestra en la Figura 4.33.

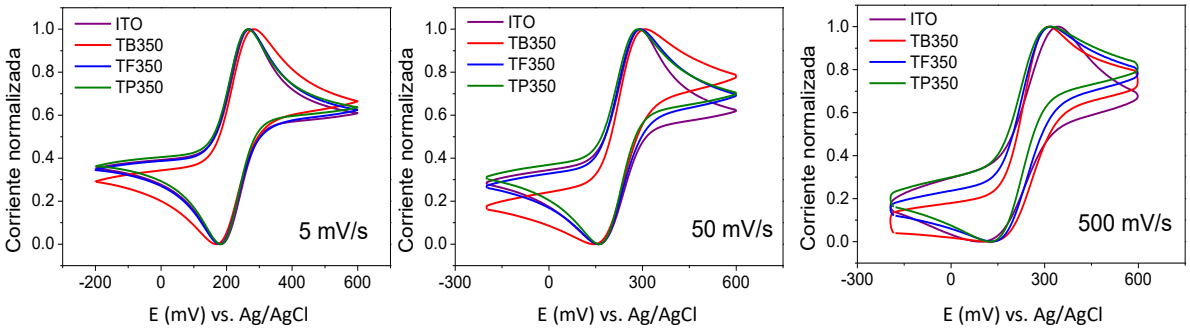


Figura 4.33. Voltagramas normalizados por la corriente de pico para ITO, TB350, TF350 y TP350 con una solución de $Fe(CN)_6K_3$ 1 mM y KCl 100 mM a 5; 50 y 500 mVs^{-1} (de izquierda a derecha).

Nuevamente, se pudieron reproducir los resultados experimentales aplicando el modelo de Matsuda. En particular, se aproximaron los comportamientos experimentales frente a ferricianuro de potasio como si las PDMTs fueran dos EPB distintos. Para TB350 se optimizaron los parámetros en: $k^0 = 5.10^{-3}$ cm/s – $\theta = 0,7$ – a = 75 μm – b = 137 μm – $D = 7.10^{-6}$ cm^2/s – área total = 1 cm^2. Y para TP350 o TF350: $k^0 = 5.10^{-3}$ cm/s – $\theta = 0,5$ – a = 55 μm – b = 78 μm – $D = 7 .10^{-6}$ cm^2/s – área total = 1 cm^2. Los voltagramas calculados se muestran en la Figura 4.34.

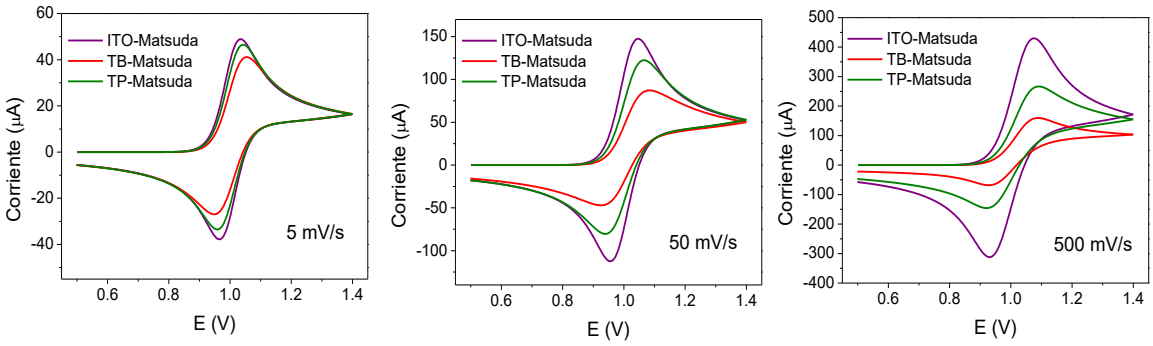


Figura 4.34. Voltagramas calculados con el modelo de Matsuda utilizando los siguientes parámetros: (ITO) $k^0 = 5.10^{-3}$ cm/s - $\theta = 0$ – D = 7.10^{-6} cm^2/s – área total = 1 cm^2, (TB) $k^0 = 5.10^{-3}$ cm/s – $\theta = 0,7$– a = 75 μm – b = 137 μm – D = 7.10^{-6} cm^2/s – área total = 1 cm^2, y (TF o TP): $k^0 = 5.10^{-3}$ cm/s - $\theta = 0,5$ – a = 55 μm – b = 78 μm – D = 7.10^{-6} cm^2/s – área total = 1 cm^2.

La diferencia que más se destaca entre las dos situaciones planteadas es el porcentaje de área inactiva: $\theta = 0,7$ para TB y $\theta = 0,5$ para TF y TP. En términos estructurales se interpreta que el tamaño efectivo de poros y cuellos en todos los sistemas es menor por la presencia de la doble capa eléctrica y por la estructuración del solvente sobre la superficie del TiO_2.[66-67] Esto repercute más en el sistema TB ya que el tamaño efectivo de sus cuellos es comparable o incluso menor que el de la sonda involucrada, de esta forma, hay más recorridos dentro de la red porosa que resultan inaccesibles y, por lo tanto, generan más zonas inactivas. En los casos de TF y TP, una menor cantidad de caminos es inaccesible generando un cubrimiento inactivo menor que para el caso de TB. A su vez, se comprobó la similitud con los voltagramas normalizados calculados que se muestran en la Figura 4.35.

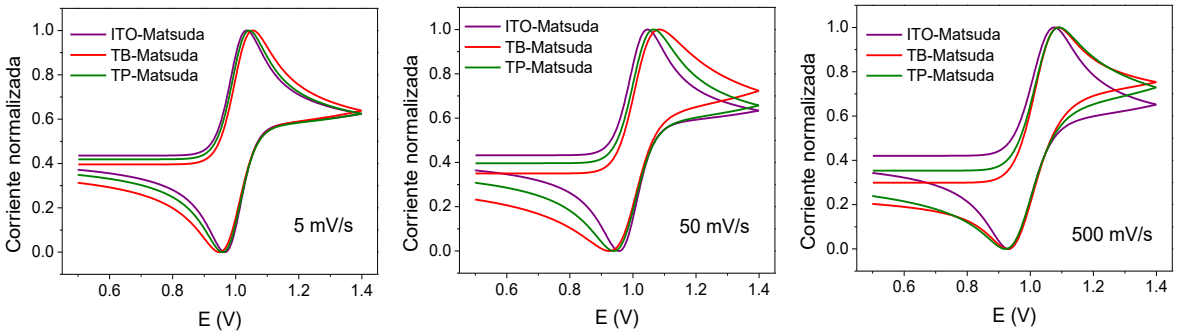


Figura 4.35. Voltagramas normalizados calculados con el modelo de Matsuda utilizando los siguientes parámetros: (ITO) $k^0 = 5.10^{-3}$ cm/s - $\theta = 0$ – D = 7.10^{-6} cm^2/s – área total = 1 cm^2, (TB) $k^0 = 5.10^{-3}$ cm/s – $\theta = 0,7$– a = 75 μm – b = 137 μm – D = 7.10^{-6} cm^2/s – área total = 1 cm^2, y (TF o TP): $k^0 = 5.10^{-3}$ cm/s – $\theta = 0,5$ – a = 55 μm – b = 78 μm – D = 7.10^{-6} cm^2/s – área total = 1 cm^2.

Al igual que en los voltagramas normalizados presentados en la Figura 4.33, en los gráficos de la Figura 4.35 se observa el cambio de pendiente de la corriente en función del potencial aplicado

conforme varía la velocidad de barrido de potencial. Por lo tanto, los parámetros de EPB propuestos representan adecuadamente los resultados experimentales.

4.4.2.4.5 Sonda negativa en sistemas calcinados a 200 °C

Siguiendo con el análisis, en la Figura 4.36 se muestran los resultados obtenidos con la sonda negativa y los sistemas calcinados a 200 °C.

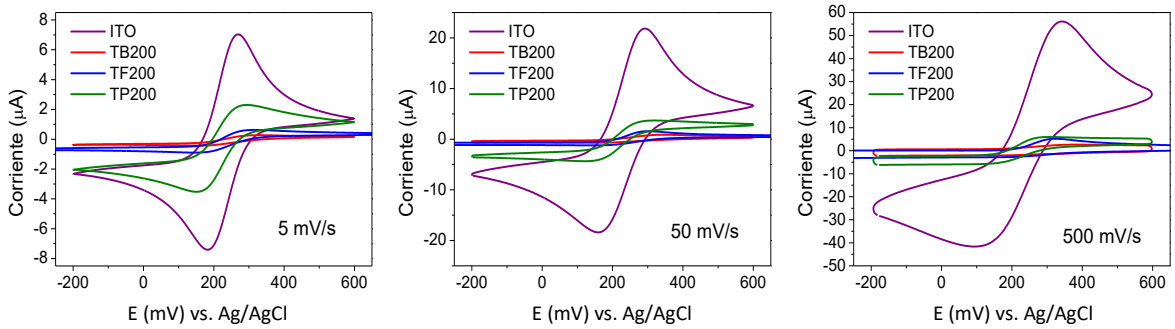


Figura 4.36. Voltagramas experimentales obtenidos con $K_3Fe(CN)_6$ 1 mM y KCl 100 mM para ITO, TB200, TF200 y TP200.

El comportamiento de los sistemas tratados a 200 °C frente al ferricianuro de potasio es notoriamente distinto al resto de los casos aquí estudiados. En la Figura 4.36 se evidencia una alta restricción, debida a la presencia de las películas, al paso de la sonda que se refleja en voltagramas con corrientes mucho menores que las registradas cuando se utiliza ITO sin modificar como electrodo. A su vez, la menor corriente viene acompañada de variación de la forma de los voltagramas como así también de corriente capacitiva que se incrementa al aumentar ***v***. Estos aspectos se pueden apreciar mejor en los voltagramas normalizados de la Figura 4.37 .

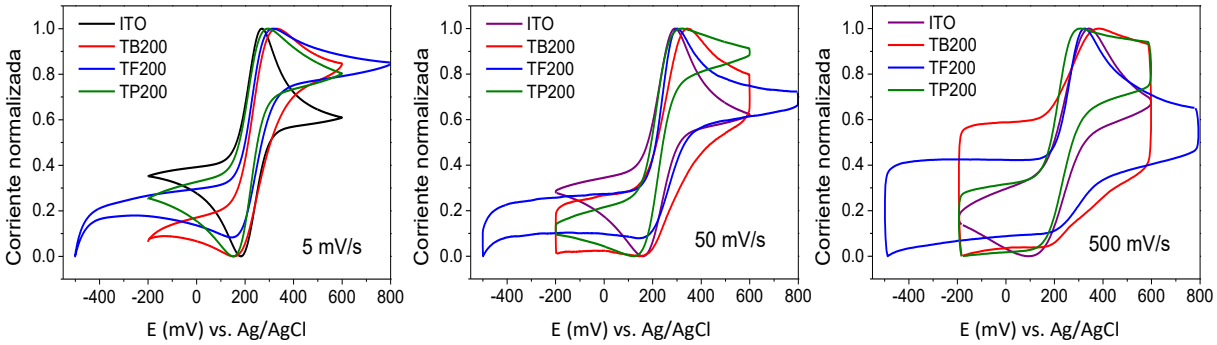


Figura 4.37. Voltagramas experimentales obtenidos con $Fe(CN)_6K_3$ 1 mM y KCl 100 mM normalizados por corriente de pico para ITO, TB200, TF200 y TP200.

La presencia de una componente de difusión hemiesférica es notoria desde la velocidad de barrido de potencial más baja estudiada (5 mV s^{-1}). A simple vista, este resultado sugiere que las PDMTs analizadas se comportan como EPB cuyas zonas activas están lo suficientemente separadas como para que los frentes de difusión de cada una no se solapen del todo con los de las zonas activas vecinas. Con esta idea, que viene acompañada de un alto valor de θ, se ensayaron distintos parámetros del modelo de Matsuda a fin de reproducir los resultados experimentales. No obstante, no fue posible encontrar los parámetros adecuados para reproducir las respuestas obtenidas con TF200 ni con TB200. Probablemente, para un porcentaje de zonas activas muy bajo la correlación con el modelo de Matsuda se pierde. De todas formas, los conceptos tratados hasta el momento permitieron interpretar la baja accesibilidad de dichos sistemas. Este acercamiento permitió identificar el doble efecto de reducción de tamaño efectivo de cuellos ya sea por la menor temperatura de tratamiento como por la repulsión electrostática. Para la película TP200 sí fue posible encontrar una serie de parámetros tal que los voltagramas calculados (Figura 4.38) coincidieran con los experimentales: $k^0 = 5.10^{-3}$ cm/s -θ = 0,92 – a = 120 μm - b = 424 μm – D = 7.10^{-6} cm^2/s - área total = 1 cm^2.

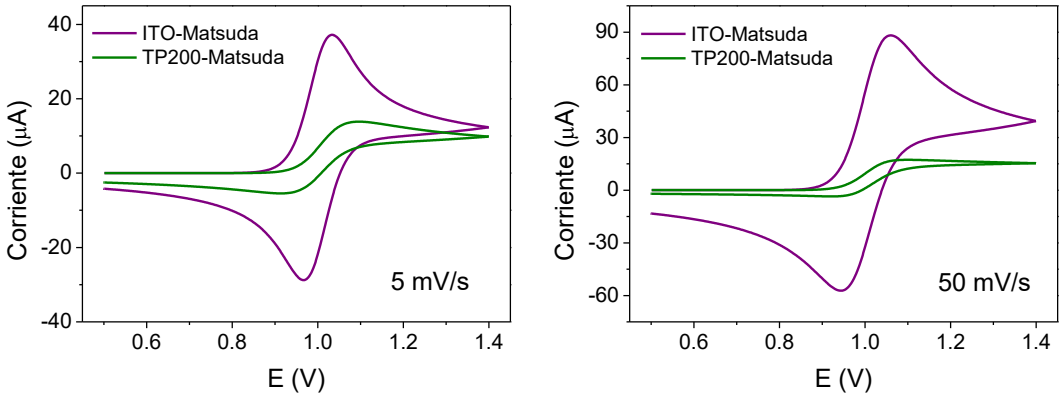


Figura 4.38. Voltagramas calculados para ITO y TP200 con el modelo de Matsuda ($k^0 = 5.10^{-3}$ cm/s - θ = 0,92 – a = 120 μm - b = 424 μm – D = 7.10^{-6} cm^2/s - área total = 1 cm^2)

Efectivamente, para reproducir los resultados experimentales obtenidos con la película de TP200, fueron necesarios parámetros que involucraron un mayor cubrimiento inactivo (θ = 0,92) y zonas activas más separadas unas de otras (b = 424 μm) que dieron lugar a los voltagramas mostrados en Figura 4.38. Sus formas normalizadas se encuentran en la Figura 4.39.

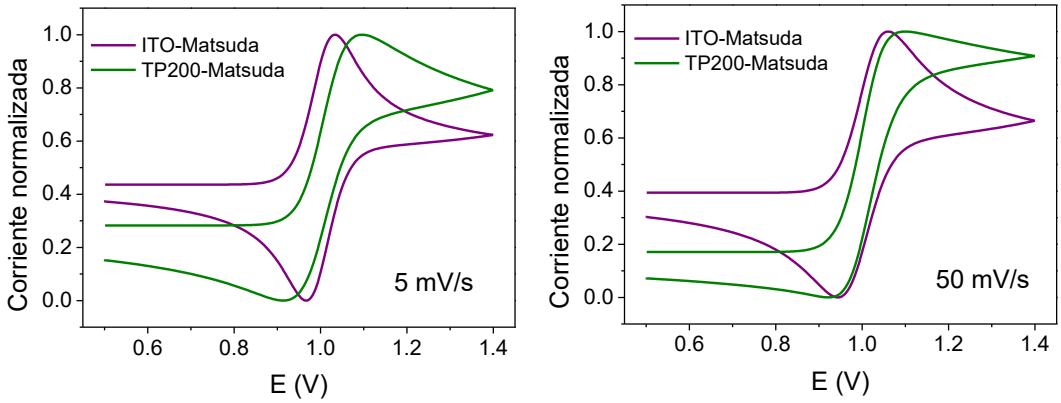


Figura 4.39. Voltagramas calculados normalizados por corriente de pico para ITO y TP200 con el modelo de Matsuda ($k^0 = 5.10^{-3}$ cm/s - $\theta = 0{,}92$ –a = 120 μm - b = 424 μm – $D = 7.10^{-6}$ cm^2/s - área total = 1 cm^2).

En resumen, las películas tratadas a 200 °C, accesibles para la sonda neutra, resultaron notoriamente restrictivas para el paso de la sonda negativa. Este efecto se atribuye exclusivamente al fenómeno de repulsión electrostática que se interpreta como una reducción del diámetro efectivo de poros y cuellos hasta valores similares a los del tamaño de la sonda. Como consecuencia, hay menos recorridos posibles para que la molécula difunda a través de las películas dando lugar a mayor extensión de zonas inactivas.

4.4.2.4.6 Sonda negativa en sistemas calcinados a 400 °C

Al exponer las películas calcinadas a 400 °C a la solución de ferricianuro de potasio, se obtuvieron los voltagramas mostrados en la Figura 4.40.

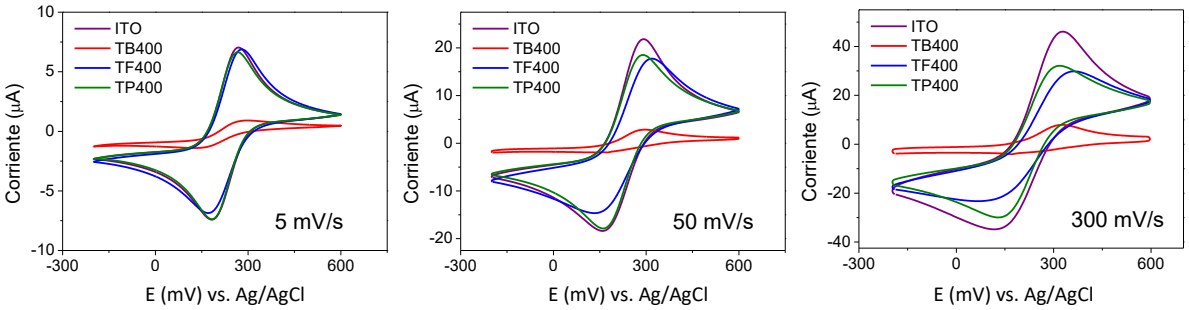


Figura 4.40. Voltagramas experimentales obtenidos con $K_3Fe(CN)_6$ 1 mM y KCl 100 mM para ITO, TB400, TF400 y TP400.

Las respuestas obtenidas fueron normalizadas como en los casos anteriores obteniéndose los gráficos de la Figura 4.41.

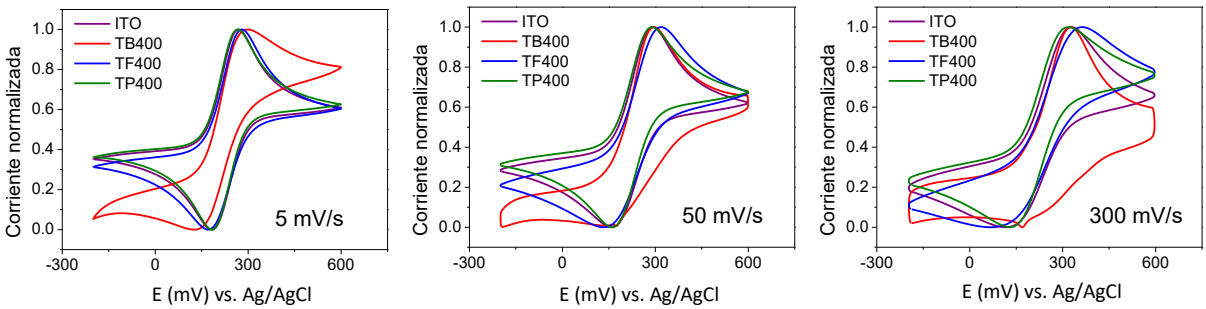


Figura 4.41. Voltagramas experimentales obtenidos con $K_3Fe(CN)_6$ 1 mM y KCl 100 mM normalizados por corriente de pico para ITO, TB400, TF400 y TP400.

Al igual que con la sonda neutra, el sistema TB400 presentó un comportamiento marcadamente diferente al resto de los sistemas tratados a la misma temperatura. Se diferenció tanto en forma como en corriente desde las velocidades ***v*** más bajas, y sus características fueron compatibles con un alto cubrimiento θ de un EPB, como fue planteado previamente. Con los tres sistemas se registró menor corriente que con la sonda neutra, lo que demuestra el efecto de la carga en el transporte dentro de las películas.

Luego de las diferentes situaciones analizadas hasta aquí, se pudo reconocer el fuerte efecto de la carga de las paredes del óxido sobre diferentes sondas, por sobre de la estructura porosa. El efecto de la carga consiste en la disminución del tamaño efectivo de cuellos y poros, que resulta significativo para las PDMTs estudiadas en esta tesis.

A pesar de haber obtenido resultados cualitativos, la aplicación de los conceptos de EPB y del modelo de Matsuda otorgó información práctica sobre la accesibilidad de las distintas películas mesoporosas y su correlación con sus características estructurales.

4.4.2.4.7 Sonda positiva

En la Figura 4.42 se muestra la evolución de un voltagrama realizado con una solución de $Ru(NH_3)_6^{3+}$ sobre el sistema TF350.

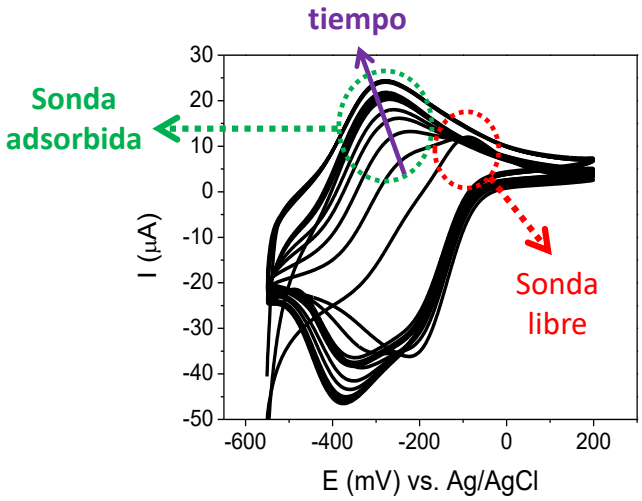


Figura 4.42. Voltagramas a 50 mV/s en presencia de la solución de $Ru(NH_3)_6Cl_3$ 1 mM y KCl 100 mM para la muestra TF350. Se muestran 10 ciclos de barrido de potencial consecutivos empezando por el primer momento de contacto de la PDMT con la solución.

En los voltagramas mostrados en la Figura 4.42 se pudo apreciar el incremento de la señal correspondiente a la sonda adsorbida sobre el TiO_2 superpuesto con la señal correspondiente a la sonda libre que difunde a través del seno los poros. Este comportamiento no se observa sobre ITO sin modificar (Figura 4.12B). Este tipo de comportamiento fue reportado en bibliografía sobre matrices de SiO_2[21; 52] y sobre películas fabricadas con quitosano y polielectrolitos,[68] justamente con la sonda $Ru(NH_3)_6^{3+}$. Cabe remarcar que no se registró la corriente de pico de la sonda adsorbida sobre ITO sin modificar para ninguna de las velocidades ensayadas.

Se repitieron las mediciones de voltametría cíclica utilizando la solución de $Ru(NH_3)_6^{3+}$ para todas las películas. Siguiendo la línea de análisis, en la Figura 4.43 se muestran primeramente los resultados obtenidos con las muestras tratadas a 350 °C, registrados luego de la estabilización de la señal.

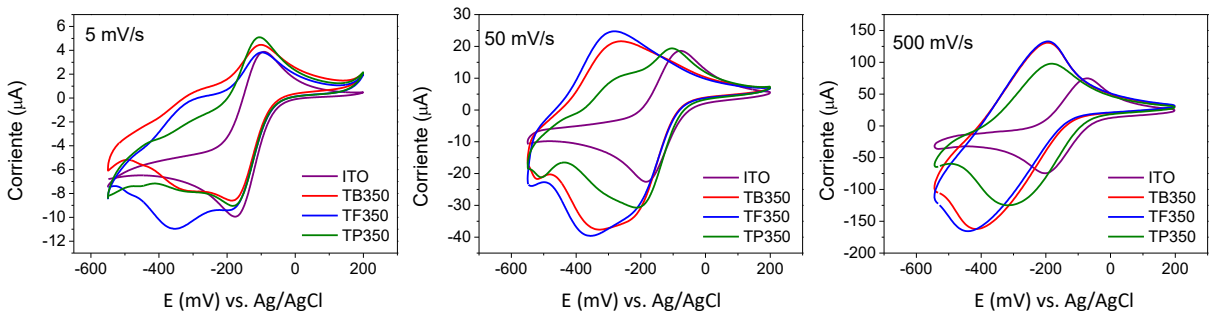


Figura 4.43. Voltagramas registrados sobre ITO, TB350, TF350 y TP350 con una solución de $Ru(NH_3)_6Cl_3$ 1 mM y KCl 100 mM a 5; 50 y 500 mV s^{-1} (de izquierda a derecha).

Al observar los voltagramas de la Figura 4.43, se pudieron identificar los elementos indicados en la Figura 4.42: una corriente de pico correspondiente a la sonda libre que difunde a través del seno de la solución que se encuentra dentro de los poros y cuellos, y otra corriente de pico a menor voltaje que se asigna a sonda adsorbida sobre las paredes del TiO_2. En estas muestras se pudo apreciar la intensidad de señal correspondiente a la sonda libre resultó prácticamente igual a la obtenida en ITO sin modificar, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos para Ferrocenometanol.

En este tipo de voltagramas, la corriente de pico para la especie adsorbida crece linealmente con $\boldsymbol{v}$ mientras que la de la especie libre con $\boldsymbol{v}^{1/2}$. Por lo tanto, la relación $i_p(ads)/i_p(libre)$ aumenta al incrementar la velocidad de barrido de potencial.[15] En la figura no llegan a diferenciarse con precisión ambos picos para todos los sistemas, ya que se encuentran solapados, no obstante a modo de ejemplo, en la Figura 4.44 se indican las tendencias mencionadas para el caso de TP350.

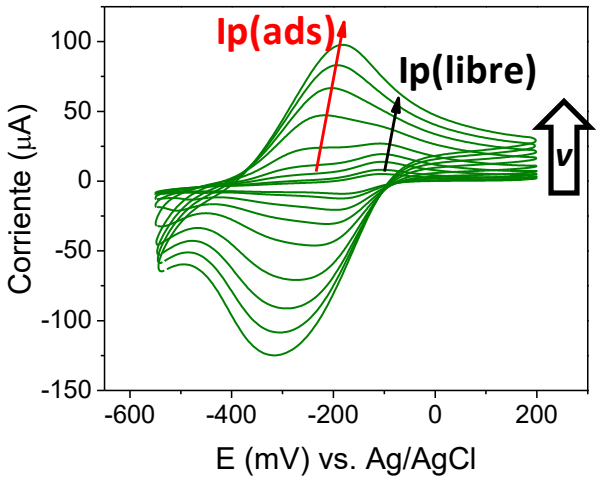


Figura 4.44. Voltagramas obtenidos para TP350 en presencia de $Ru(NH_3)_6Cl_3$ 1 mM y KCl 100 mM aplicando $\boldsymbol{v}$ = 5; 10; 25; 50; 100; 200; 300; 400 y 500 mV/s.

Analizando los resultados obtenidos para las distintas las velocidades (Figura 4.44), se determinó que i_p(ads) <i_p(libre) en el rango 5-50 mV/s y que i_p(ads) >i_p(libre) en el rango 100-500 mV/s. Es decir, se evidenció el aumento de la relación i_p(ads)/i_p(libre) a medida que aumentó la velocidad de barrido de potencial.

Las respuestas electroquímicas obtenidas con las películas tratadas a 200 y a 400 °C en presencia de $Ru(NH_3)_6^{3+}$ se muestran en la Figura 4.45 y la Figura 4.46, respectivamente.

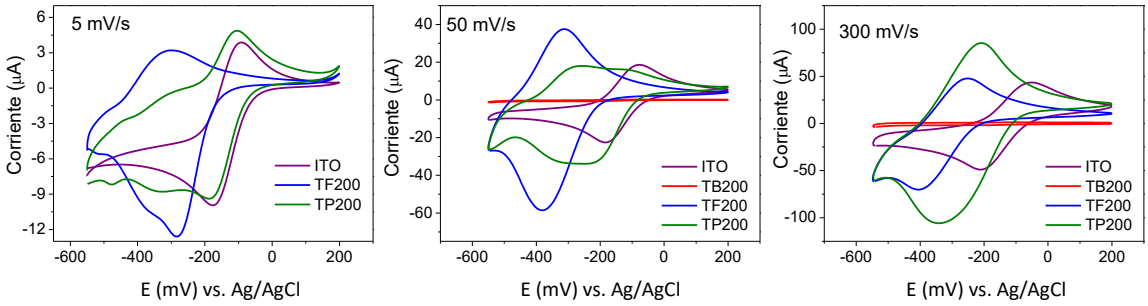


Figura 4.45. Voltagramas registrados sobre ITO, TB200, TF200 y TP200 con una solución de $Ru(NH_3)_6Cl_3$ 1 mM y KCl 100 mM a 5 (excepto TB200); 50 y 500 mV s^{-1} (de izquierda a derecha).

Con las películas tratadas a 200 °C, las respuestas obtenidas para los tres sistemas (Figura 4.46) fueron marcadamente diferentes entre sí. TP200 presentó un comportamiento similar al observado para su análogo TP350: se observó claramente la tendencia marcada en la Figura 4.44. En los casos de TB200 y TF200, sus comportamientos no tuvieron parecidos con las películas tratadas a 350 °C (Figura 4.43). Por un lado, TB200 se destacó por los bajos valores de corriente registrados. Esto llama la atención pues anteriormente se demostró que este sistema es accesible a la sonda neutra (Figura 4.28). Una posible explicación supone que la sonda ingresa a la película y se adsorbe sobre las paredes de TiO_2, pero que los sitios de adsorción están distanciados de manera tal que no ocurre eficientemente la transferencia de carga a través de las especies adsorbidas. Paralelamente, la adsorción de la sonda en ciertos sectores de la película, por ejemplo en los cuellos, podría bloquear el acceso de más sonda. Este planteo es compatible con las características estructurales del sistema TB200, discutidas previamente. Por otro lado, TF200 mostró solamente la señal asociada a la sonda adsorbida, que podría explicarse planteando que el $Ru(NH_3)_6^{3+}$ se adsorbe en las paredes ocupando parte del volumen de los poros y cuellos, por lo tanto, no queda espacio suficiente para que difunda la sonda libremente.

Finalmente, se analizan los resultados obtenidos con las muestras TB400, TF400 y TP400 mostrados en la Figura 4.46.

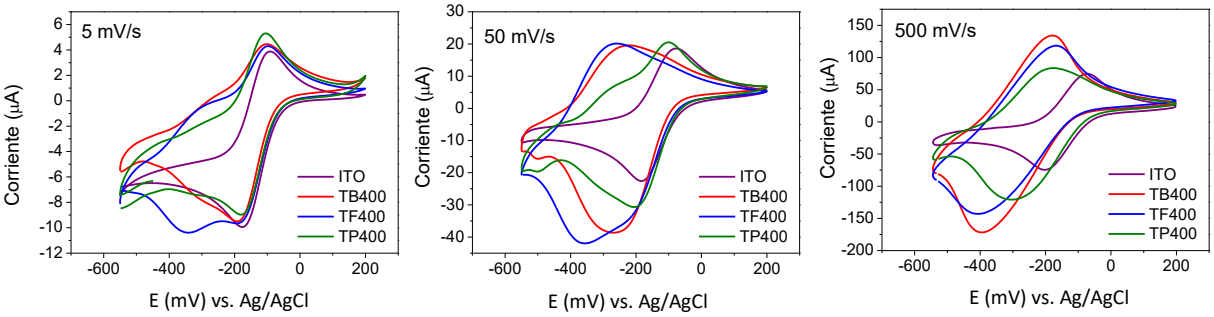


Figura 4.46. Voltagramas registrados sobre ITO, TB400, TF400 y TP400 con una solución de $Ru(NH_3)_6Cl_3$ 1 mM y KCl 100 mM a 5; 50 y 500 mVs^{-1} (de izquierda a derecha).

Los voltagramas registrados para los sistemas TB400, TF400 y TP400 (Figura 4.46) en presencia de $Ru(NH_3)_6^{3+}$ dan lugar a un comportamiento similar al de las películas tratadas a 350 °C (Figura 4.43).

Luego de analizar las respuestas generadas por las películas tratadas a 200; 350 y 400 °C se concluyó una vez más que el tamaño de los poros y cuellos es crucial en el transporte de moléculas, como así también la conectividad lograda a partir del tratamiento térmico de las muestras.

4.4.2.5 Conclusiones parciales

La aplicación de voltametría cíclica como técnica de caracterización de las PDMTs dio lugar a resultados novedosos. En este sentido, la utilización del modelo de Matsuda representó un factor clave para vislumbrar el efecto de la estructura mesoporosa sobre el transporte de sondas con distintas cargas iónicas. Desde el punto de vista sintético fue posible modificar la accesibilidad y selectividad de las películas variando la temperatura de tratamiento y la identidad del molde de poros. Así, se registró mayor restricción en la difusión de las sondas en películas tratadas a 200 °C y en películas con tamaños de poros y de cuellos menores. Más aún, el trabajo realizado representa un aporte significativo en el estudio del efecto del confinamiento sobre el proceso de difusión de moléculas en PDMTs, y sienta las bases para el diseño y construcción de electrodos permeoselectivos por carga o tamaño.

4.5 Espectroscopía de correlación de fluorescencia

El objetivo de los estudios basados en espectroscopía de correlación de fluorescencia (FCS) consistió en evaluar la movilidad de Rodamina B en las películas de TiO_2 hidratadas. A diferencia de la VC, estas determinaciones se enfocan solamente en las moléculas que se encuentran dentro de la película al momento de la medición. De esta forma, se pueden obtener valores de

coeficientes de difusión de la sonda estudiada dentro de las matrices porosas. La información que se obtiene es complementaria pues proviene del movimiento neto en el plano xy, y no a través del espesor. Se analizó cómo afecta el tamaño de poros y cuellos a la movilidad de la sonda fluorescente entro de las películas de TiO_2 que fueron sometidas a diferentes condiciones de tratamiento térmico e hidratadas como se describió anteriormente.

4.5.1 Equipamiento y metodología

Los estudios basados en FCS y recuperación de fluorescencia luego de fotoblanqueo (FRAP por su sigla del inglés *Fluorescence Recovery After Photobleaching*) se realizaron en colaboración con el Lic. Juan Angiolini y el grupo de la Dra. Valeria Levi del Instituto de Química Biológica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (IQUIBICEN – UBA), y el Dr. Alejandro Wolosiuk (Grupo de Química de Nanomateriales, GQ - CAC – CNEA).

Las muestras estudiadas por dichas técnicas fueron PDMTs moldeadas con Brij 58 y F127 depositadas en sustratos de vidrio de dimensiones 2,4 x 5,0 cm y espesor nominal 1,5 mm. Las películas resultantes fueron tratadas a 200; 350 y 400 °C. La síntesis y caracterización estructural fue realizada siguiendo el procedimiento descripto en el Capítulo 2.

Para poder realizar las mediciones de FCS y FRAP, las películas fueron incubadas con la sonda Rodamina B. Para ello se procedió manera análoga que la descripta en la Sección 4.2.2. En este caso, las películas se pusieron en contacto con 50 µL de una solución 50 nM de Rodamina B en 20 mM de solución buffer Tris (pH = 8) durante 2-5 minutos en una cámara de 90% HR. Luego, la solución fue removida de la superficie de las películas y dejadas en la cámara de humedad durante una noche. Este procedimiento garantiza la hidratación total de los poros y la difusión de la sonda sin tener una capa de solución acuosa encima de la película.[64; 69] Además, no requiere el secado de la película embebida con la sonda, lo que minimiza la presencia de agregados de la sonda dentro de la estructura mesoporosa. La fuerza iónica de la solución se ajustó con NaCl en 100 mM o 500 mM.

Estas mediciones se realizaron en un microscopio confocal Olympus FV1000 (Olympus Inc, Japón). En el apéndice se presentan consideraciones experimentales más detalladas (ver Sección 4.7.3).

4.5.2 Resultados y discusión

En los ensayos preliminares (Sección 4.2.2) se demostró que la Rodamina B puede difundir a través de los poros hidratados. Para evaluar el grado de movilidad de la sonda en las películas de TiO_2 hidratadas, se llevaron a cabo experimentos de recuperación de fluorescencia luego de fotoblanqueo (FRAP)[70] en películas TF400 embebidas con la sonda. La velocidad de recuperación de la fluorescencia en la zona fotoblanqueada depende de la tasa de recambio de las moléculas

en su estado no fluorescente (alcanzado como consecuencia del fotoblanqueo) por moléculas en su estado fluorescente y, por ende, de su movilidad. En la Figura 4.47 se muestran imágenes correspondientes a tres etapas distintas del experimento: (i) película incubada con Rodamina B, (ii) zona rectangular luego del fotoblanqueo, y (iii) recuperación de la fluorescencia por difusión de las moléculas de Rodamina B. A su vez, dicha recuperación se muestra como un gráfico de intensidad de fluorescencia en función del tiempo.

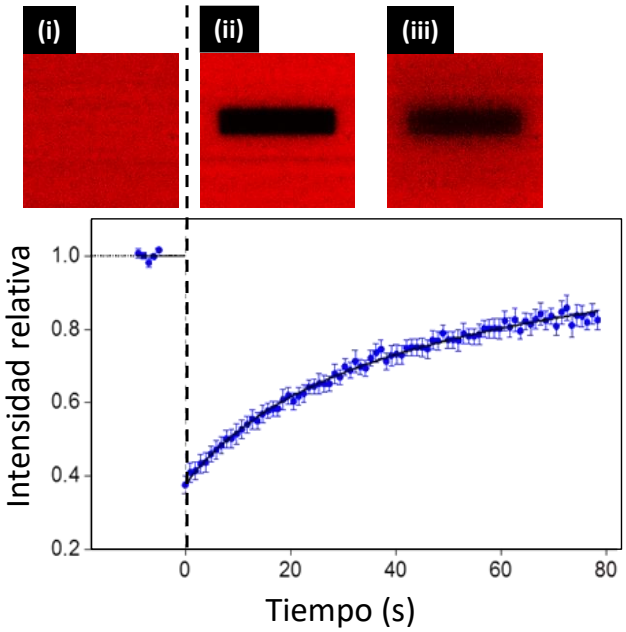


Figura 4.47. Imágenes representativas de una región rectangular de 16,5 x 12 μm^2 de una película TF400 en distintas etapas del estudio por FRAP: (i) película incubada con Rodamina B, (ii) zona rectangular luego del fotoblanqueo, y (iii) recuperación de la fluorescencia por difusión de las moléculas de Rodamina B. La curva de recuperación fue calculada como se describe en el texto y ajustada con una función biexponencial (línea continua) para obtener la fracción móvil.

La Figura 4.47 demuestra que la fluorescencia se recuperó luego del fotoblanqueo y que la fracción móvil fue 89 ± 4 %, indicando que la mayor parte de las moléculas de Rodamina B pueden difundir libremente dentro de la película.

Una vez comprobada la movilidad de las moléculas dentro de las películas, se llevaron a cabo experimentos de *point* FCS para explorar cuantitativamente la movilidad de la sonda dentro de estas películas de TiO_2, tal como se esquematiza en la Figura 4.48.

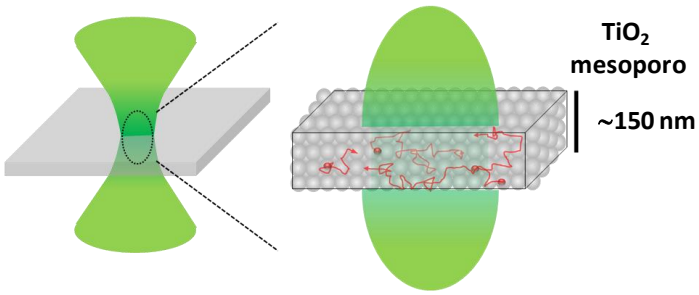


Figura 4.48. Esquema de las condiciones de medición de FCS en películas delgadas mesoporosas de TiO_2: láser enfocado en la película de TiO_2 (izquierda); difusión de las moléculas de colorante (rojo) dentro y fuera del volumen confocal (óvalo verde), que introduce fluctuaciones en la traza de intensidad (derecha).

El espesor típico de las películas mesoporosas de TiO_2 estudiadas fue aproximadamente 5 veces más pequeño que la dimensión axial(eje z) del volumen de observación confocal (~ 1 µm)[71], y por lo tanto no fue posible detectar el movimiento axial de las moléculas de Rodamina B.

La Figura 4.49 muestra el tiempo de difusión característico de la Rodamina B en películas TB y TF tratadas a distintas temperaturas, determinado en presencia de fuerza iónica relativamente alta (500 mM de NaCl) y fuerza iónica baja (100 mM de NaCl).

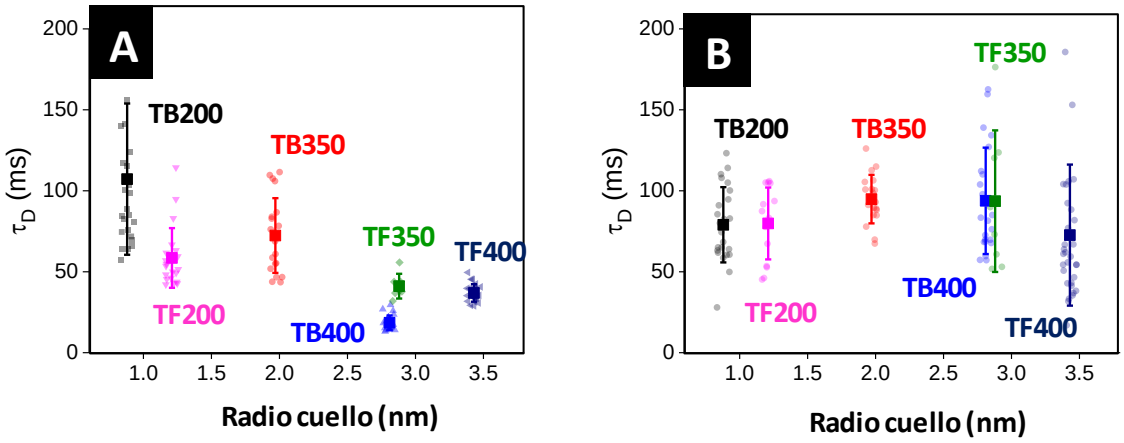


Figura 4.49. Tiempo de difusión característico (τ_D) de Rodamina B dentro de las películas delgadas mesoporosas de TiO_2 obtenido mediante FCS usando soluciones de fuerza iónica 500 mM (A) o 100 mM (B). Las barras de error representan la desviación estándar de los datos experimentales.

Analizando en primer lugar las medidas realizadas en presencia de fuerza iónica alta (500 mM de NaCl (Figura 4.49 A) se observa que el tiempo de difusión característico de la Rodamina B se encontró en el rango de 20-150 ms. Estos valores fueron usados para estimar el coeficiente de difusión de la sonda, D,[72] obteniendo valores en el rango 0,2-1 $.10^{-8}$ cm^2s^{-1}, que están en el orden de los reportados en bibliografía para películas delgadas mesoporosas de SiO_2 no calcinado (es

decir, con surfactante dentro de los poros).[43-44] Además, estos valores son de 2 a 3 órdenes de magnitud menores que el coeficiente de difusión de la sonda libre en solución acuosa (~400 $.10^{-8}$ $cm^2\ s^{-1}$).[73] Se estimó que, en las condiciones del experimento, la ocupación promedio es de $\sim 10^{-3}$ moléculas por poro, lo que sugiere que las moléculas no interfieren entre sí. Un análisis cuidadoso de la Figura 4.49 A muestra que para condiciones de fuerza iónica alta el valor de τ_D de la Rodamina B decrece, y por lo tanto D aumenta, cuando se incrementan los tamaños de cuello. Asimismo, τ_D alcanza un valor aproximadamente constante de ~25 ms cuando el radio de cuello es mayor a 2,8 nm. El radio de poro en estas películas (TB400, TF350 y TF400) se encuentra en el rango 3-6 nm, lo que sugiere que bajo estas condiciones la difusión de la sonda está mínimamente modulada por las dimensiones del tamaño de poro. Adicionalmente, la dinámica más rápida de la sonda en las películas con tamaño de poro similar pero mayor tamaño de cuello (TF200 vs. TF400) enfatiza la relevancia del efecto del tamaño de los cuellos sobre la difusión, en concordancia con lo propuesto previamente a partir de los resultados de VC. Este escenario de fuerza iónica alta se asemeja a la situación de la sonda neutra que no interactúa con las paredes de TiO_2 y, por lo tanto, presenta mayor movilidad dentro de la red porosa cuando los cuellos son más grandes.

En segundo lugar, se analizó el efecto de la fuerza iónica. Efectivamente, la existencia de entornos altamente confinados, en conjunto con la carga superficial fija en las paredes, imponen restricciones electrostáticas locales dentro de los poros de las PDMTs.[74] Por lo tanto, se puede anticipar que la fuerza iónica de las soluciones acuosas en contacto con las PDMTs puede modular la difusión de la sonda.[12] Este efecto se ve claramente en la Figura 4.49 B donde se observa que el τ_D no depende del radio de cuello si la fuerza iónica es baja, a diferencia de lo que ocurre cuando la fuerza iónica es mayor. Además, la difusión de la sonda en estas condiciones no es significativamente diferente a la determinada en películas mesoporosas con radio de cuello < 2,8 nm a alta fuerza iónica (Figura 4.49 A), lo que sugiere que las interacciones atractivas con las paredes de los poros retrasan el movimiento de la sonda en estas condiciones. Esta situación resulta consistente con lo planteado en la Sección 4.4.2.4.7 para la sonda positiva detectada por VC en los sistemas de cuellos más pequeños (TB200 y TF200) en los cuales se registró la ausencia de sonda que pudiera difundir libremente.

El efecto de la fuerza iónica puede analizarse más en detalle teniendo en cuenta otros parámetros, como la longitud de Debye. Este parámetro representa la distancia mínima respecto a una superficie eléctricamente cargada tal que un analito siente interacción electrostática. Para mayores fuerzas iónicas, el efecto electrostático es de menor alcance, disminuyendo la longitud de Debye.[75] Así, los poros con radios mayores que dos veces la longitud de Debye pueden ser tratados en el dominio de las teorías continuas de electrolitos.[76] Las longitudes de Debye para soluciones acuosas de NaCl 100 y 500 mM son 0,96 y 0,21 nm, respectivamente. En una primera aproximación se puede considerar que estas longitudes dan lugar a menores tamaños efectivos de poros y cuellos. Esta observación implica que el radio efectivo de cuello a baja fuerza iónica

para todas las películas está por debajo del valor límite experimental de 2,8 nm; como consecuencia, los valores de τ_D a baja fuerza iónica resultan similares para todas las películas. Además, es interesante notar que trabajos anteriores mostraron que una fracción significativa de agua se encuentra estructurada dentro de los mesoporos de TiO_2 que poseen un diámetro de poro menor que 2,5 nm, mientras que el agua libre prevalece por encima de dicho tamaño.[66; 77] De esta forma, los efectos observados para valores de diámetro de cuello mayores son fácilmente atribuidos a electrostática. Por otro lado, se puede especular con que la estructuración del agua debido al confinamiento y la presencia de pequeñas cantidades de surfactante remanente en las muestras tratadas a 200 °C y extraídas con etanol, pueden jugar un rol importante en la movilidad de la sonda debido a que dan lugar a un menor tamaño de cuello efectivo. Es importante destacar que el tamaño de la molécula de Rodamina B (~ 1,5 x 1,2 x 0,5 nm) es comparable con las dimensiones de los poros de las películas TB200 y TF200; por lo tanto, se presume que las interacciones químicas entre la superficie de los poros de TiO_2 y la sonda pueden afectar al proceso de difusión.[78]

Finalmente, considerando los valores estimados de D en cada película y las distancias interporo características de cada sistema, se calcularon los tiempos de residencia medios de la sonda dentro del poro (τ_{poro}). Estos valores, que se encuentran en el rango 6-30 ms, fueron posteriormente normalizados con respecto al tiempo teórico del primer pasaje (τ_f), definido como el tiempo medio requerido para que la sonda recorra una distancia equivalente al radio de cuello en una solución acuosa. Así, la relación τ_{poro}/τ_f indica el tiempo relativo de residencia de la sonda dentro del poro con respecto al esperado para un medio sin restricciones y la inversa de este parámetro está relacionada con la probabilidad de escapar del poro. Los valores de tiempo de residencia relativos obtenidos en distintas condiciones de fuerza iónica se muestran en la Figura 4.50.

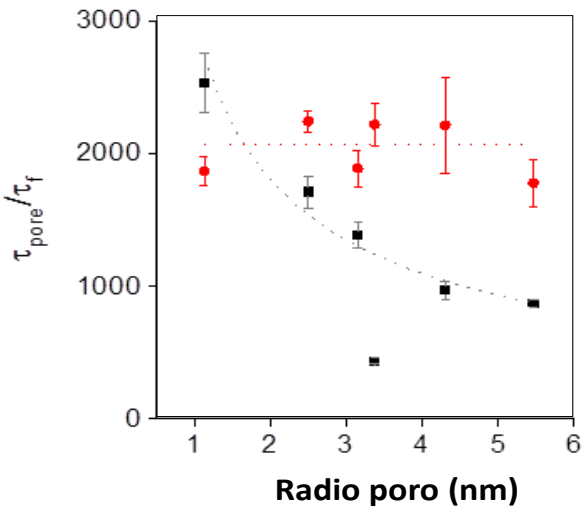


Figura 4.50. Tiempo relativo de residencia de la sonda en cada poro (τ_{poro}/τ_f) para condiciones de fuerza iónica 100 mM (●) y 500 mM (■) en función del tamaño de poro. Las barras de error representan la desviación estándar de los datos obtenidos. Las líneas punteadas se agregaron como una guía.

Como se observa en el gráfico de la Figura 4.50, el tiempo de residencia de la sonda en los poros aumenta conforme el tamaño efectivo de los poros es menor cuando la fuerza iónica es relativamente alta. En cambio, cuando la fuerza iónica es menor, el tiempo de residencia se mantiene constante y similar al mayor valor obtenido en el otro caso. Por lo tanto, la probabilidad de escape disminuye cuando el tamaño efectivo de los poros (y cuellos) es menor.

4.5.3 Conclusiones parciales

El estudio de recuperación de fluorescencia luego de fotoblanqueo demostró que la fracción móvil de Rodamina B fue 89 ± 4 %, indicando que la mayor parte de las moléculas pueden difundir libremente dentro de las películas ensayadas.

Utilizando la técnica de espectroscopía de correlación de fluorescencia se logró estimar el coeficiente de difusión de la Rodamina B dentro de las películas estudiadas, obteniendo valores en el rango 0,2-1 $.10^{-8}$ $cm^2\ s^{-1}$. Estos valores son ~2-3 órdenes de magnitud menores que el coeficiente de difusión de la sonda libre en solución acuosa, lo que sugiere que las interacciones atractivas con las paredes de los poros retrasan el movimiento de la sonda en las condiciones estudiadas. Se destacó el efecto del tamaño de los cuellos sobre la difusión de la sonda obteniéndose menores valores de coeficiente de difusión cuanto menores fueron los tamaños de cuellos. Además, se identificó como parámetro relevante el tamaño efectivo de cuellos que está definido por el tamaño de cuello determinado por PEA corregido por la longitud de Debye, dependiente de la fuerza iónica.

En otras palabras, se determinó que la probabilidad de escape de una molécula hacia un poro adyacente disminuye cuando el tamaño efectivo de los cuellos es menor.

4.6 Conclusiones del capítulo

Los estudios mostrados en este capítulo permitieron identificar los parámetros relevantes en la difusión de distintas moléculas dentro de arreglos de poros de tamaño nanométrico.

Primeramente se determinó que las PDMTs son estables al ser expuestas a soluciones acuosas durante períodos de tiempo prolongados, incluso en presencia de un potencial electroquímico. Es decir, sus propiedades estructurales y químicas se mantienen inalteradas durante los distintos estudios aquí presentados.

Además, se determinaron las condiciones de humedad ambiente necesarias para el desarrollo de los distintos estudios. Debido a los tamaños de poros involucrados en esta tesis, las películas se encuentran parcial o totalmente llenas de agua a temperatura ambiente. Para maximizar la

movilidad de las sondas dentro de los poros, los mismos tuvieron que estar llenos de agua, es decir, las películas tenían que estar hidratadas. Esto se logró exponiendo las PDMTs a ambientes con 90% HR en los experimentos de FCS y por contacto directo con una solución acuosa en los estudios de VC. Además, la carga superficial del TiO_2 determinó su interacción con sondas de distinta carga permitiendo o impidiendo su difusión dentro de los poros. En las condiciones ensayadas en esta tesis, la carga de las paredes del óxido fue negativa.

Las determinaciones realizadas mediante VC permitieron resaltar la importancia del tamaño y de la geometría de las áreas activas (conductoras) de un electrodo. Un bloqueo macroscópico (mm a cm) del área activa de un electrodo genera voltagramas cuyas corrientes son directamente proporcionales al área activa que queda expuesta. En cambio, si el bloqueo se encuentra en el rango de escala de los nm a µm, tanto la intensidad como la forma de los voltagramas obtenidos dependen fuertemente de la geometría del área activa expuesta. En ocasiones, la dependencia es tal que se obtienen las mismas intensidades que para un electrodo sin bloquear, como se observó para las películas TB350, TF350 y TP350 frente a Ferrocenometanol. En este escenario, el modelo de Randles-Ševčík utilizado en bibliografía no resultó adecuado para explicar los comportamientos de las PDMTs. En su lugar se propuso aplicar el modelo de electrodos parcialmente bloqueados de Matsuda[30; 32] obteniéndose un buen acercamiento a los resultados experimentales.

La aplicación del modelo de Matsuda permitió abordar el estudio desde otra perspectiva. En particular, se planteó que la conectividad entre los poros de la superficie de las películas y el sustrato no es uniforme a lo largo de las muestras, sino que hay zonas activas y zonas inactivas. Las zonas activas son aquellos conjuntos de poros desde los cuales es posible acceder al sustrato, y las zonas inactivas corresponden a los conjuntos de poros desde los cuales esto no es posible. El hecho de que una zona del electrodo sea inactiva se atribuye conectividad insuficiente entre poros desde la superficie hasta el sustrato. La distribución y tamaño de estas zonas en el electrodo da lugar a voltagramas de distinta forma según predominen frentes de difusión planos o hemiesféricos (Figura 4.18) y se vinculó con la accesibilidad de cada película a cada una de las sondas estudiadas. Se encontró que la fracción de zona inactiva es mayor en los casos en los que los tamaños de cuello son más pequeños (TB200 y TF200) independientemente de la carga de la sonda; y que aumenta en caso de haber interacciones repulsivas con la sonda, como en el caso de $K_3Fe(CN)_6$en TB350 respecto a Ferrocenometanol. En términos de parámetros estructurales, la presencia de repulsión electrostática se interpretó como la disminución del tamaño efectivo de cuellos.

El análisis de la sonda positiva $Ru(NH_3)_6^{3+}$ merece atención más detallada que no es provista por el modelo de Matsuda. Esta sonda interactúa atractivamente con las paredes de TiO_2, que se encuentran cargadas negativamente en las condiciones aplicadas, por lo tanto se adsorbe generando una señal electroquímica a un potencial distinto que el de la sonda libre. Así, cuando los cuellos y poros son lo suficientemente grandes y están bien comunicados entre sí, se obtiene

la señal correspondiente a la sonda adsorbida junto con la señal de la sonda libre. A medida que la conectividad está más restringida, no se detecta la sonda libre pues el espacio de los cuellos y poros está ocupado en mayor medida por la sonda adsorbida, como se observó para TF200. Cuando la restricción es aún mayor, no se registra ninguna de las dos especies como en el caso de TB200 ya que la sonda se adsorbe espaciadamente y no logra conectar la superficie de la película con el ITO.

A pesar de haber obtenido resultados cualitativos, la aplicación de los conceptos de EPB y del modelo de Matsuda proveyó información práctica sobre la accesibilidad de las distintas películas mesoporosas y su correlación con sus características químicas y estructurales.

Por su parte, la técnica FCS permitió estudiar cuantitativamente la movilidad de la sonda Rodamina B dentro de las películas. Al igual que en el estudio por VC, se determinó que el tamaño de cuello fue el parámetro más importante en el transporte. Su efecto se vio reforzado en el caso de la menor fuerza iónica ensayada, ya que la difusión de la sonda se vio retrasada por interacciones atractivas con las paredes de TiO_2.

Mediante la utilización de dos técnicas basadas en distintos principios y complementarias (FCS y VS), se evidenció claramente el efecto del confinamiento sobre el transporte de moléculas en PDMTs. Así, los efectos observados demostraron la influencia del tamaño de cuellos, carga superficial del TiO_2, carga de las sondas e hidratación de los poros sobre este proceso. Los resultados obtenidos confirmaron que el método de síntesis de los materiales permite modificar de manera racional sus propiedades estructurales y, en consecuencia, modular el transporte de moléculas a través de los poros de las PDMTs. Es decir, el uso de distintos surfactantes y/o diferentes temperaturas de tratamiento provocan grandes diferencias en la movilidad molecular dentro de los poros. El conocimiento adquirido alienta a la realización de nuevos estudios fundamentales sobre difusión en espacios confinados y representa una nueva herramienta para el diseño de dispositivos funcionales con propiedades finamente controladas.

4.7 Apéndice

4.7.1 Cálculo del área de poros por consideraciones geométricas

Para estimar el área ocupada por los poros en el plano paralelo al sustrato, se tuvo en cuenta la estructura 3D de cada sistema y la geometría dicho plano, es decir, tamaño de poros y dimensiones características. Para el caso de TB y TF, la estructura de poros fue tipo cúbica centrada en el cuerpo con el plano (110) paralelo al sustrato (Figura 4.51 A); y para TP, cúbica centrada en las caras con el plano (111) paralelo al sustrato (Figura 4.51 B).

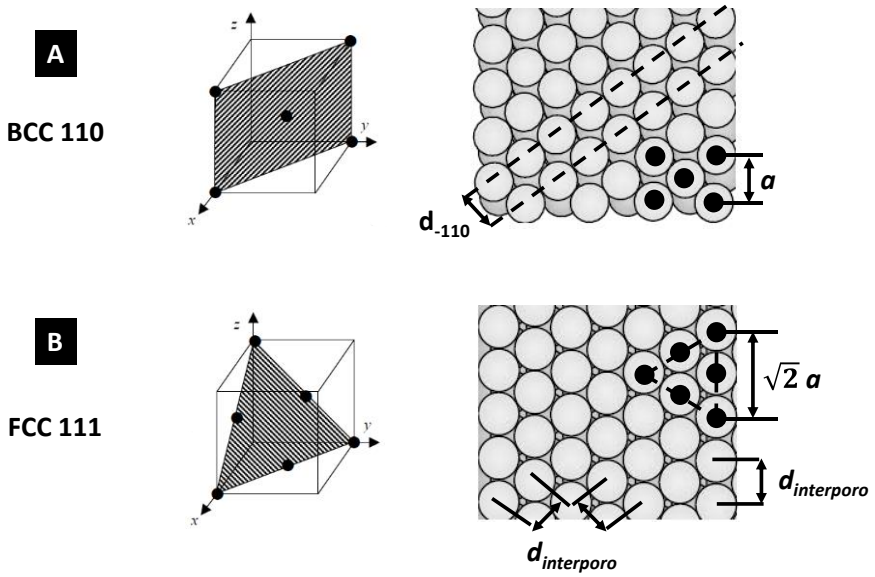


Figura 4.51. (A) Representación del plano (110) en una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC). (B) Representación del plano (111) en una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). Adaptado de la referencia [65].

A partir de los esquemas presentados en Figura 4.51 y de las ecuaciones 4.6 y 4.7 para TB y TF, y 4.8 y 4.9 para TP. Se calculó el área ocupada por los poros en el plano paralelo al sustrato. Los resultados se informan en la Tabla 4.2.

$$d_{-110} = \frac{a}{\sqrt{2}} \qquad \textbf{Ecuación 4.6}$$

$$Área_{poros} = \frac{\sqrt{2}\pi r_{poro}^2}{a^2}\ 100 \qquad \textbf{Ecuación 4.7}$$

$$d_{interporo} = \frac{\sqrt{2}a}{2} \qquad \textbf{Ecuación 4.8}$$

$$Área_{poros} = \frac{4\ \pi r_{poro}^2}{\sqrt{3}a^2}\ 100 \qquad \textbf{Ecuación 4.9}$$

Donde a es el parámetro de red, r_{poro} es el área de un poro y $Área_{poros}$ es el porcentaje de área superficial ocupada por los poros.

4.7.2 Cálculo del área de poros por análisis de imágenes

Para estimar el área ocupada por poros en la superficie de las películas, se superpusieron círculos en las imágenes de SEM a fin de que coincidiera la cantidad de círculos con la de poros.

Los círculos dibujados tenían el mismo tamaño que lo informado en el Capítulo 2. En la Figura 4.52 se muestras las imágenes de SEM con los círculos (en blanco) superpuestos.

Luego, se realizó un análisis de la imagen utilizando el programa *ImageJ* lo cual permitió obtener el porcentaje del área de la figura ocupada por los círculos blancos. Se obtuvo un intervalo de porcentajes para cada sistema variando el tamaño de círculos de acuerdo a la dispersión de tamaños determinada en el Capítulo 2.

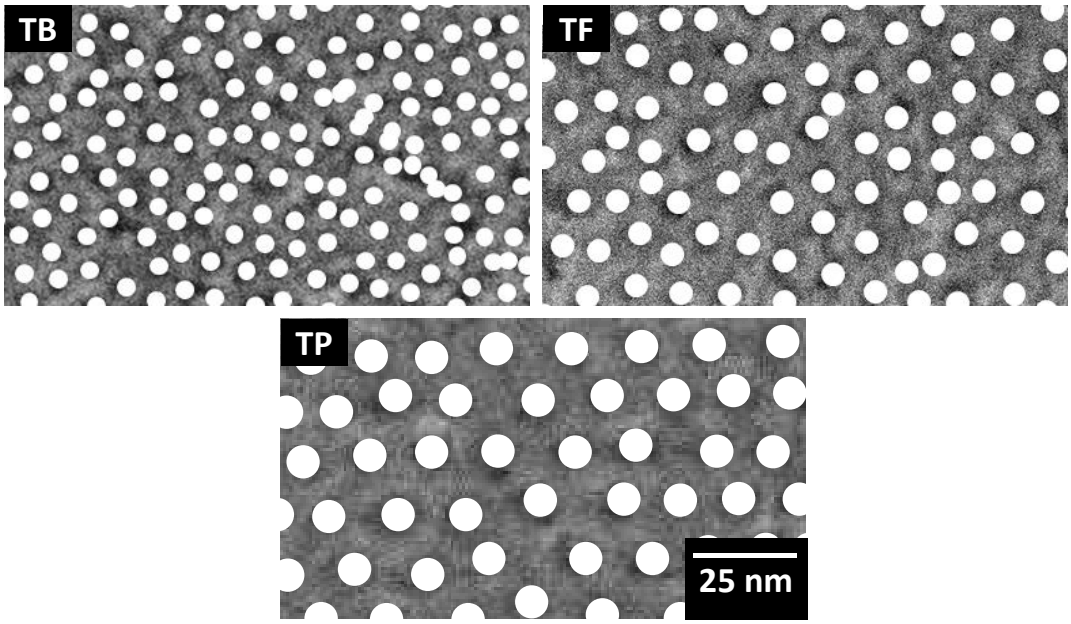


Figura 4.52. Imágenes de SEM con círculos superpuestos del tamaño medio de los poros: para TB 4,2 nm, para TF 7 nm y para TP 8 nm.

4.7.3 Detalles experimentales de las mediciones de FCS y FRAP

Las mediciones de FCS se realizaron en un microscopio confocal Olympus FV1000 (Olympus Inc, Japón) utilizando un láser diodo de 543 nm con una potencia de 0,3 μW. El láser fue reflejado por un espejo dicroico (DM405/488/543/635) y enfocado en la muestra con un objetivo Olympus UPlanSApo 60X de inmersión en aceite (NA = 1,35). La fluorescencia emitida fue colectada por el mismo objetivo, enfocada sobre la apertura confocal (*pinhole*), reflejada con una red de difracción y filtrada por una ranura para acotarla al rango 555-655 nm. La fluorescencia fue cuantificada con un detector fotomultiplicador en modo de pseudo-conteo de fotones (*pseudo photoncounting*). Se calibró un valor de 0,23 μm para ω_0.

Para las medidas de *point FCS* se utilizó una frecuencia de muestreo de 10^5 Hz (10 μs por punto) y se tomaron 8,355 $.10^6$ puntos por medida, para un total de 83,55 segundos de adquisición. Las curvas de autocorrelación fueron calculadas y ajustadas con un modelo de difusión 2D con el

programa Sim FCS (*Laboratory for Fluorescence Dynamics*, www.lfd.uci.edu) o utilizando rutinas caseras de MATLAB.

Las mediciones de recuperación de fluorescencia luego de fotoblanqueo se realizaron en un microscopio confocal Olympus FV100, utilizando los parámetros detallados previamente. Para observar la muestra, se barrió el láser en un área de 256x256 píxeles (42x42 μm con la magnificación utilizada) con un tiempo por pixel de 10 μs y un tiempo por imagen de 0,928 segundos, con una potencia de láser de 0,3 μW. El fotoblanqueo fue realizado en una región rectangular de 4 μm de alto por 20 μm de ancho, barriendo la zona rectangular con el láser a una potencia de 30 μW durante 10-20 cuadros. Por último, se determinó la recuperación de la fluorescencia en la zona fotoblanqueada registrando un cuadro por minuto durante 75-90 minutos.

Trabajos previos en muestras muy delgadas, como bicapas lipídicas soportadas, mostraron que el foco del láser deber estar muy cerca al plano de la bicapa para realizar determinaciones precisas de FCS.[79] En esta tesis no se analizó cuantitativamente la información con el modelo propuesto para la bicapa lipídica[79] ya que los espesores de las películas no son despreciables (100-200 nm) en comparación con dichas bicapas (~5 nm) y con la cintura axial del volumen confocal. Para las PDMTs, las posiciones que presentaron los valores de intensidad más altos coinciden en las posiciones de z donde se registraron los menores valores de τ_D . Por lo tanto, se determinó el plano de la película en el que realizar la medida buscando la posición z que correspondía a la máxima intensidad. [80]

4.8 Bibliografía

1. Walcarius, A., Mesoporous materials and electrochemistry. *Chemical Society reviews* **2013,***42* (9), 4098-140.

2. Walcarius, A.; Collinson, M. M., Analytical chemistry with silica sol-gels: traditional routes to new materials for chemical analysis. *Annual review of analytical chemistry (Palo Alto, Calif.)* **2009,***2*, 121-43.

3. Walcarius, A.; Kuhn, A., Ordered porous thin films in electrochemical analysis. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2008,***27* (7), 593-603.

4. Higgins, D. A.; Park, S. C.; Tran-Ba, K. H.; Ito, T., Single-Molecule Investigations of Morphology and Mass Transport Dynamics in Nanostructured Materials. *Annual review of analytical chemistry (Palo Alto, Calif.)* **2015,***8*, 193-216.

5. Kärger, J., Transport Phenomena in Nanoporous Materials. *ChemPhysChem* **2015,***16* (1), 24-51.

6. Zurner, A.; Kirstein, J.; Doblinger, M.; Brauchle, C.; Bein, T., Visualizing single-molecule diffusion in mesoporous materials. *Nature* **2007,***450* (7170), 705-8.

7. Teixeira, A. R.; Chang, C.-C.; Coogan, T.; Kendall, R.; Fan, W.; Dauenhauer, P. J., Dominance of Surface Barriers in Molecular Transport through Silicalite-1. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013,***117* (48), 25545-25555.

8. Wei, T.-C.; Hillhouse, H. W., Mass Transport and Electrode Accessibility Through Periodic Self-Assembled Nanoporous Silica Thin Films. *Langmuir* **2007,***23* (10), 5689-5699.

9. Etienne, M.; Quach, A.; Grosso, D.; Nicole, L.; Sanchez, C.; Walcarius, A., Molecular Transport into Mesostructured Silica Thin Films: Electrochemical Monitoring and Comparison between p6m, P63/mmc, and Pm3n Structures. *Chemistry of Materials* **2007,***19* (4), 844-856.

10. Calvo, A.; Fuertes, M. C.; Yameen, B.; Williams, F. J.; Azzaroni, O.; Soler-Illia, G. J. A. A., Nanochemistry in confined environments: Polyelectrolyte brush-assisted synthesis of gold nanoparticles inside ordered mesoporous thin films. *Langmuir* **2010,***26* (8), 5559-5567.

11. Fattakhova-Rohlfing, D.; Zaleska, A.; Bein, T., Three-dimensional titanium dioxide nanomaterials. *Chem. Rev.* **2014,***114* (19), 9487-558.

12. Taffa, D. H.; Kathiresan, M.; Walder, L.; Seelandt, B.; Wark, M., Pore size and surface charge control in mesoporous TiO_2 using post-grafted SAMs. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010,***12* (7), 1473-82.

13. Gusak, V.; Heiniger, L.-P.; Zhdanov, V. P.; Gratzel, M.; Kasemo, B.; Langhammer, C., Diffusion and adsorption of dye molecules in mesoporous TiO_2 photoelectrodes studied by indirect nanoplasmonic sensing. *Energy & Environmental Science* **2013,***6* (12), 3627-3636.

14. Mahurin, S. M.; Dai, S.; Barnes, M. D., Probing the Diffusion of a Dilute Dye Solution in Mesoporous Glass with Fluorescence Correlation Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003,***107* (48), 13336-13340.

15. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed.; 2000.

16. Etienne, M.; Guillemin, Y.; Grosso, D.; Walcarius, A., Electrochemical approaches for the fabrication and/or characterization of pure and hybrid templated mesoporous oxide thin films: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* **2013,***405* (5), 1497-512.

17. Calvo, A.; Yameen, B.; Williams, F. J.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Azzaroni, O., Mesoporous Films and Polymer Brushes Helping Each Other To Modulate Ionic Transport in Nanoconfined Environments. An Interesting Example of Synergism in Functional Hybrid Assemblies. *Journal of the American Chemical Society* **2009,***131* (31), 10866-10868.

18. Brunsen, A.; Calvo, A.; Williams, F. J.; Soler-Illia, G. J.; Azzaroni, O., Manipulation of molecular transport into mesoporous silica thin films by the infiltration of polyelectrolytes. *Langmuir* **2011,***27* (8), 4328-33.

19. Brunsen, A.; Diaz, C.; Pietrasanta, L. I.; Yameen, B.; Ceolin, M.; Soler-Illia, G. J.; Azzaroni, O., Proton and calcium-gated ionic mesochannels: phosphate-bearing polymer brushes hosted in mesoporous thin films as biomimetic interfacial architectures. *Langmuir* **2012,***28* (7), 3583-92.

20. Brunsen, A.; Micoureau, S.; Tagliazucchi, M.; Szleifer, I.; Azzaroni, O.; Soler-Illia, G. J. A. A., Mesoporous Hybrid Thin Film Membranes with PMETAC@Silica Architectures: Controlling Ionic Gating Through the Tuning of Polyelectrolyte Density. *Chem. Mater.* **2015,***27*, 808–821.

21. Giménez, G., Fabricación y caracterización de arreglos de electrodosrecubiertos con películas delgadas mesoporosas de óxidode silicio y óxidos mixtos de silicio y circonio. *Tesis Doctoral, UBA* **2018**.

22. Giménez, G.; Ybarra, G. O.; Soler-Illia, G. J. A. A., Ion exchange properties and electrochemical behavior of mesoporous silica films deposited onto thin film gold electrodes. *Smart System Integration 2016* **2016,***International Conference and Exhibition on Integration Issues of Miniaturized Systems*, 392–395.

23. Martinez-Ferrero, E.; Grosso, D.; Boissière, C.; Sanchez, C.; Oms, O.; Leclercq, D.; Vioux, A.; Miomandre, F.; Audebert, P., Electrochemical investigations into ferrocenylphosphonic acid functionalized mesostructured porous nanocrystalline titanium oxide films. *J. Mater. Chem.* **2006,***16* (38), 3762-3767.

24. Otal, E. H.; Angelomé, P. C.; Bilmes, S. A.; Soler-Illia, G. J. A. A., Functionalised Mesoporous Hybrid Thin Films as Selective Membranes *Advanced Materials* **2006,***18*, 934-938.

25. Taffa, D.; Kathiresan, M.; Walder, L., Tuning the hydrophilic, hydrophobic, and ion exchange properties of mesoporous TiO2. *Langmuir* **2009,***25* (9), 5371-9.

26. Etienne, M.; Grosso, D.; Boissière, C.; Sanchez, C.; Walcarius, A., Electrochemical evidences of morphological transformation in ordered mesoporous titanium oxide thin films. *Chem. Commun.* **2005,** (36), 4566-4568.

27. Calvo, A., Films delgados mesoporosos híbridos conteniendo el grupo amino: una plataforma para el diseño y producción de membranas permeoselectivas. *Tesis Doctoral, UBA* **2010**.

28. Nicholson, R. S., Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Anal. Chem.* **1965,***37* (11), 1351-1355.

29. Fontaine, O.; Laberty-Robert, C.; Sanchez, C., Sol−gel route to Zirconia−Pt−nanoelectrode arrays 8nm in radius: their geometrical impact in mass transport. *Langmuir* **2012,***28* (7), 3650-3657.

30. Gueshi, T.; Tokuda, K.; Matsuda, H., Voltammetry at partially covered electrodes. Part II. Linear potential sweep and cyclic voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1979,***101* (1), 29-38.

31. Scharifker, B. R., Ensembles of Microelectrodes. In *Microelectrodes: Theory and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands: 1990.

32. Gueshi, T.; Tokuda, K.; Matsuda, H., Voltammetry at partially covered electrodes. Part I. Chronopotentiomety and chronoamperometry at model electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1978,***89* (2), 247-260.

33. Guo, J.; Lindner, E., Cyclic Voltammograms at Coplanar and Shallow Recessed Microdisk Electrode Arrays: Guidelines for Design and Experiment. *Anal. Chem.* **2009,***81* (1), 130-138.

34. Gratton, E., Introduction to FCS. Laboratory for Fluorescence Dynamics, Department of Biomedical Engineering, University of California, Irvine.

35. Elson, E. L., 40 years of FCS: how it all began. *Methods Enzymol.* **2013,***518*, 1-10.

36. Elson, E. L., Brief introduction to fluorescence correlation spectroscopy. *Methods Enzymol.* **2013,***518*, 11-41.

37. Elson, E. L., Fluorescence correlation spectroscopy: past, present, future. *Biophys. J.* **2011,***101* (12), 2855-2870.

38. Krichevsky, O.; Bonnet, G., Fluorescence correlation spectroscopy: the technique and its applications. *Rep. Prog. Phys.* **2002,***65*, 251-297.

39. Schwille, P.; Haustein, E., Fluorescence correlation spectroscopy. An introduction to its concepts and applications. *Biophysics Textbook Online* **2001**, 1-33.

40. Angiolini, J. F., Estudio de dinámica de biomoléculas en sistemas complejos mediante la combinación de técnicas avanzadas de microscopía y simulación computacional. *Tesis Doctoral, UBA* **2017**.

41. Fu, Y.; Ye, F.; Sanders, W. G.; Collinson, M. M.; Higgins, D. A., Single Molecule Spectroscopy Studies of Diffusion in Mesoporous Silica Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006,***110* (18), 9164-9170.

42. Mei, E.; Bardo, A. M.; Collinson, M. M.; Higgins, D. A., Single-molecule studies of sol-gel-derived silicate films. Microenvironments and film-drying conditions. *J. Phys. Chem. B* **2000,***104* (43), 9973-9980.

43. Ye, F.; Higgins, D. A.; Collinson, M. M., Probing Chemical Interactions at the Single-Molecule Level in Mesoporous Silica Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007,***111* (18), 6772-6780.

44. Feil, F.; Cauda, V.; Bein, T.; Bräuchle, C., Direct Visualization of Dye and Oligonucleotide Diffusion in Silica Filaments with Collinear Mesopores. *Nano Lett.* **2012,***12* (3), 1354-1361.

45. Rühle, B.; Davies, M.; Bein, T.; Bräuchle, C., Review. Fluorescence Microscopy Studies of Porous Silica Materials. In *Zeitschrift für Naturforschung B*, 2013; Vol. 68, p 423.

46. Carreon, M. A.; Choi, S. Y.; Mamak, M.; Chopra, N.; Ozin, G. A., Pore architecture affects photocatalytic activity of periodic mesoporous nanocrystalline anatase thin films. *J. Mater. Chem.* **2007,***17* (1), 82-89.

47. Chen, C.; Chen, Y.; Lu, Z.; Qian, M.; Xie, H.; Tay, F. R., The effects of water on degradation of the zirconia-resin bond. *Journal of dentistry* **2017,***64*, 23-29.

48. Kubin, R. F.; Fletcher, A. N., Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. *J. Lumin.* **1982,***27* (4), 455-462.

49. Sjöback, R.; Nygren, J.; Kubista, M., Absorption and fluorescence properties of fluorescein. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1995,***51* (6), L7-L21.

50. Borghi, F.; Vyas, V.; Podestà, A.; Milani, P., Nanoscale roughness and morphology affect the IsoElectric Point of titania surfaces. *PLoS One* **2013,***8* (7).

51. Bass, J. D.; Grosso, D.; Boissière, C.; Belamie, E.; Coradin, T.; Sanchez, C., Stability of Mesoporous Oxide and Mixed Metal Oxide Materials under Biologically Relevant Conditions. *Chemistry of Materials* **2007,***19* (17), 4349-4356.

52. Alberti, S., Confinamiento como herramienta de diseño: Películas delgadas mesoporosas híbridas. *Tesis Doctoral, UBA* **2018**.

53. Gileadi, E., Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Material Scientists. *John Wiley and Sons, VCH Publishers Inc.* **1993,***Capítulo 7*.

54. Chyan, O. M. R.; Ho, S. I.; Rajeshwar, K., Heterojunction Photoelectrodes: III . Cyclic Voltammetry at Indium Tin Oxide - Coated Silicon/Aqueous Redox Electrolyte Interfaces. *J. Electrochem. Soc.* **1986,***133* (3), 531-536.

55. Bélanger, S.; Stevenson, K. J.; Mudakha, S. A.; Hupp, J. T., "Perfect" Electrochemical Molecular Sieving by Thin and Ultrathin Metallopolymeric Films. *Langmuir* **1999,** *15*, 837-843.

56. Longinotti, M. P.; Corti, H. R., Diffusion of ferrocene methanol in super-cooled aqueous solutions using cylindrical microelectrodes. *Electrochem. Commun.* **2007,** *9*, 1444-1450.

57. Faustini, M.; Marmiroli, B.; Malfatti, L.; Louis, B.; Krins, N.; Falcaro, P.; Grenci, G.; Laberty-Robert, C.; Amenitsch, H.; Innocenzi, P.; Grosso, D., Direct nano-in-micropatterning of TiO2 thin layers and TiO2/Pt nanoelectrode arrays by deep X-ray lithography. *Journal of Materials Chemistry* **2011,***21* (11), 3597.

58. Randles, J. E. B., A cathode ray polarograph. Part II.-The current-voltage curves. *Trans. Faraday Society* **1948,***44* (0), 327-338.

59. Randles, J. E. B., Kinetics of rapid electrode reactions. Part 2.-Rate constants and activation energies of electrode reactions. *Trans. Faraday Society* **1952,** *48* (0), 828-832.

60. Ševčík, A., Oscillographic polarography with periodical triangular voltage. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1948,***13*, 349-377.

61. Angelomé, P. C., Films delgados de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales. . *Tesis Doctoral, UBA* **2008**.

62. Crepaldi, E. L.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Grosso, D.; Cagnol, F.; Ribot, F.; Sanchez, C., Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO2. *Journal of the American Chemical Society* **2003,***125* (32), 9770-9786.

63. Sakatani, Y.; Grosso, D.; Nicole, L.; Boissière, C.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Sanchez, C., Optimised photocatalytic activity of grid-like mesoporous TiO_2 films: effect of crystallinity, pore size distribution, and pore accessibility. *J. Mater. Chem.* **2006,***16* (1), 77-82.

64. Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C.; Fuertes, M. C.; Grosso, D.; Boissière, C., Critical aspects in the production of periodically ordered mesoporous titania thin films. *Nanoscale* **2012,***4* (8), 2549-66.

65. Ibach, H., Physics of Surfaces and Interfaces. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg* **2006,***1st Edition*.

66. Velasco, M. I.; Franzoni, M. B. n.; Franceschini, E. A.; González Solveyra, E.; Scherlis, D. n.; Acosta, R. H.; Soler-Illia, G. J. A. A., Water Confined in Mesoporous TiO_2 Aerosols: Insights from NMR Experiments and Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. C* **2017,***121*, 7533−7541.

67. Schoch, R. B.; Han, J.; Renaud, P., Transport phenomena in nanofluidics. *Rev. Mod. Phys.* **2008,***80* (3), 839-883.

68. Takahashi, S.; Watahiki, R.; Tomida, K.; Wang, B.; Anzai, J.-i., Voltammetric Studies on Gold Electrodes Coated with Chitosan-Containing Layer-by-Layer Films. *Materials* **2013,***6* (11), 5427.

69. Fuertes, M. C.; Marchena, M.; Marchi, M. C.; Wolosiuk, A.; Soler-Illia, G. J., Controlled deposition of silver nanoparticles in mesoporous single- or multilayer thin films: from tuned pore filling to selective spatial location of nanometric objects. *Small* **2009,***5* (2), 272-80.

70. Day, C. A.; Kraft, L. J.; Kang, M.; Kenworthy, A. K., Current Protocols in Cytometry. **2012,***ch. 2, unit 2.19.*

71. Hess, S. T.; Webb, W. W., Biological and chemical applications of fluorescence correlation spectroscopy: a review. *Biochemistry* **2002,***41* (3), 697-705.

72. Ries, J.; Schwille, P., Fluorescence correlation spectroscopy. *BioEssays* **2012,***34* (5), 361-8.

73. Gendron, P. O.; Avaltroni, F.; Wilkinson, K. J., Diffusion coefficients of several rhodamine derivatives as determined by pulsed field gradient-nuclear magnetic resonance and fluorescence correlation spectroscopy. *J. Fluoresc.* **2008,***18* (6), 1093-101.

74. Tagliazucchi, M.; Szleifer, I., Transport mechanisms in nanopores and nanochannels: can we mimic nature? *Mater. Today* **2015,***18* (3), 131-142.

75. Butt, H.-J.; Graf, K.; Kappl, M., Physics and Chemistry of Interfaces. *Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA* **2003**, p. 45.

76. Corry, B.; Kuyucak, S.; Chung, S. H., Invalidity of continuum theories of electrolytes in nanopores. *Chem. Phys. Lett.* **2000,***320* (1), 35-41.

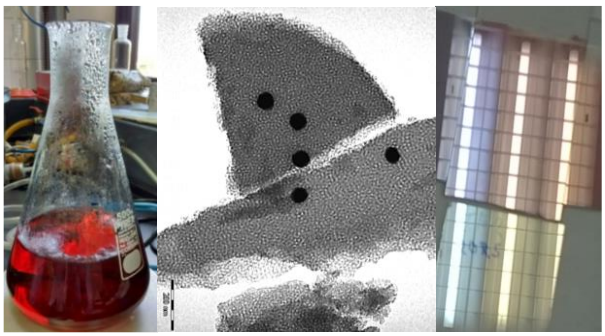
77. González Solveyra, E.; De La Llave, E.; Molinero, V.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Scherlis, D. A., Structure, dynamics, and phase behavior of water in TiO2 nanopores. *J. Phys. Chem. C* **2013,***117* (7), 3330-3342.

78. Park, S. C.; Ito, T.; Higgins, D. A., Dimensionality of Diffusion in Flow-Aligned Surfactant-Templated Mesoporous Silica: A Single Molecule Tracking Study of Pore Wall Permeability. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015,***119* (46), 26101-26110.

79. Benda, A.; Benes, M.; Marecek, V.; Lhotsky, A.; Hermens, W.; Hof, M., How to determine diffusion coefficients in planar phospholipid systems by confocal fluorescence correlation spectroscopy. *Langmuir* **2003,***19* (10), 4120-4126.

80. Angiolini, J. F.; Stortz, M.; Steinberg, P. Y.; Mocskos, E.; Bruno, L.; Soler-Illia, G.; Angelomé, P. C.; Wolosiuk, A.; Levi, V., Diffusion of single dye molecules in hydrated TiO_2 mesoporous films. *PCCP* **2017,***19* (39), 26540-26544.

CAPÍTULO 5. Materiales compuestos Au@PDMT



A fin de avanzar en la investigación sobre la accesibilidad de las PDMTs sintetizadas en esta tesis, se estudió la incorporación de nanopartículas (NPs) de Au en las diferentes matrices porosas. En particular se eligieron dos caminos posibles: (i) el crecimiento a través de los poros de NP preformadas y (ii) la formación de partículas *in situ* dentro de los poros. Además, se estudió la aplicación de los materiales obtenidos como sustratos SERS.

5.1 Introducción

5.1.1 Nanopartículas metálicas y resonancia plasmónica

Las nanopartículas (NPs) metálicas resultan atractivas debido a que sus propiedades ópticas dependen de distintos factores tales como composición, tamaño, forma, distancia entre partículas y medio que las rodea.[1-4] Por ejemplo, la coloración del oro es amarillenta para su estado *bulk*, azul en formato de lámina fina, y anaranjada a rojiza cuando se trata de nanopartículas de algunos nm de diámetro.[5] Estas características fueron explotadas como pigmentos decorativos desde los trabajos de Faraday en el siglo XIX.[6] Un clásico ejemplo de aplicación decorativa de NPs es la famosa Copa Lycurgus de siglo IV. Esta copa aún se encuentra en exposición en el museo Británico.[7]

En la bibliografía se reportaron las síntesis de diversas formas como NPs ramificadas, nanoestrellas, nanoflores, bastones, triángulos y decaedros.[8-10] Los métodos coloidales (*bottom up*) permiten obtener NPs metálicas por reducción química desde soluciones de las sales metálicas. Uno de los métodos más conocidos es el desarrollado por Turkevich.[11] para la obtención de nanoesferas de Au mediante la reducción de un precursor del metal utilizando citrato de sodio en medio acuoso a temperatura de ebullición. Adicionalmente, se pueden lograr una variedad de formas y tamaños de NPs variando algunos parámetros experimentales tales como la concentración de los reactivos, la identidad del reductor, la presencia de moléculas estabilizantes, la presencia de semillas y la temperatura.[8-10; 12-14] En la literatura también se

reportaron métodos *top down* que consisten en fabricar nanoestructuras metálicas directamente desde sustratos sólidos utilizando métodos físicos como litografía, o utilizando moldes.[8; 15]

Hoy en día se conoce que las propiedades ópticas de las NPs metálicas se deben a su interacción con la radiación electromagnética que reciben. En términos generales, las ondas electromagnéticas (con frecuencias desde radiofrecuencias hasta el visible) se pueden propagar a lo largo de una interfase entre una material conductor y un aislante.[16-18] En el caso de nanopartículas metálicas, el campo eléctrico de la radiación incidente induce la formación de un dipolo en la nanopartícula (esquematizado en la Figura 5.1); se produce así lo que se denomina plasmón superficial localizado (PSL), lo que resulta en una única longitud de onda de resonancia para el caso de NPs esféricas.[19-20]

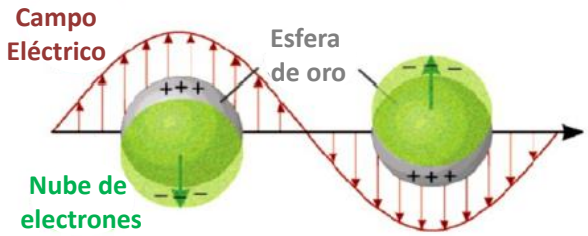


Figura 5.1. Representación de plasmón superficial localizado. Adaptado de la referencia [19].

La energía a la cual ocurre tal frecuencia de resonancia depende de varios factores como composición, tamaño y forma de la NP, así como del medio dieléctrico circundante.[2; 21] Además, cuando las NPs están lo suficientemente cerca entre sí, se generan interacciones entre los plasmones superficiales, que dan lugar a nuevas frecuencias de absorción.[5]

La interacción de metales con campos electromagnéticos se puede entender en el marco de las ecuaciones de Maxwell. A partir de las mismas, Mie desarrolló en 1908 una teoría completa de la dispersión y absorción de radiación electromagnética por una esfera para poder explicar los colores de coloides de oro.[22] La descripción completa de la teoría junto con sus ecuaciones tanto para esferas como para elipsoides puede encontrarse en bibliografía.[1-2; 12; 22-24] Sin embargo, para formas más complejas que la esfera y los elipsoides, es necesario recurrir a métodos aproximados para modelar la respuesta plasmónica de las NPs metálicas.[25]

Los metales nobles como Cu, Ag y Au son más atractivos que otros metales ya que forman coloides estables; además, debido a sus transiciones d-d, su frecuencia plasmónica se encuentra en el rango visible del espectro, dando lugar a suspensiones coloidales coloreadas.[21] Como consecuencia directa de los colores exhibidos por estas partículas, tanto por transmisión como por dispersión, su aplicación se extendió en ventanas y, más actualmente, en sensores ópticos.[21; 26-27]

5.1.2 Factores determinantes en la posición del plasmón

Normalmente, las NPs en suspensión se analizan mediante espectroscopía UV-visible. Por ejemplo, para una esfera metálica, el espectro UV-vis se compone de una banda definida cuya posición está asociada a la frecuencia de resonancia plasmónica.

Los coloides de oro formados por NPs esféricas son rojizos y la posición de su banda plasmónica se encuentra entre 500 y 600 nm, según el tamaño de partícula y del índice de refracción del solvente y del adsorbato, si lo hubiera.[18] Para coloides de menor tamaño se espera un corrimiento de la banda hacia el azul, y para coloides de mayor tamaño, para el rojo. El ancho de la banda brinda información acerca de la polidispersión, siendo ésta más ancha cuanto mayor es la dispersión de tamaños.[2; 18]

La teoría de Mie, mediante una aproximación dipolar, predice que NPs esféricas de Ag o de Au con tamaño inferior a 10 nm y superior a 2 nm de diámetro presentan bandas plasmónicas en la misma posición espectral.[18; 26] Sin embargo, en un trabajo reciente de Piella y colaboradores[28], se mostraron resultados experimentales en los cuales esta condición podría no cumplirse, indicando una limitación en la aplicación de la teoría de Mie. Efectivamente, en este trabajo se reporta que la posición de la banda plasmónica de NPs de Au se desplaza desde 505 a 517 nm cuando el diámetro de las partículas pasa de 3,6 a 11,3 nm (ver Figura 5.2).

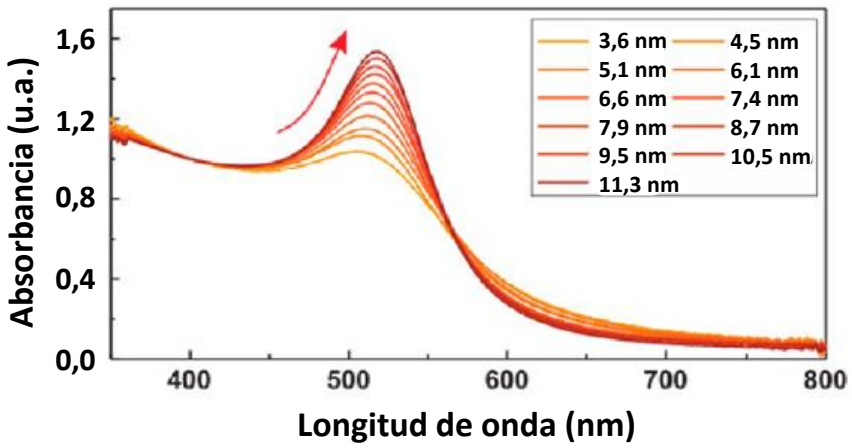


Figura 5.2. Espectros de absorción UV-visible de coloides de oro obtenidos luego de diferentes pasos de crecimiento, normalizados a 400 nm. La flecha indica la evolución de la banda plasmónica a medida que aumenta el diámetro de las NPs, indicado en la leyenda. Adaptada de la referencia [28].

Kreibig y Vollmer[18] también reportaron el cambio en el ancho y posición de la banda plasmónica para partículas de menos de 10 nm. De todas formas, aseguran que la dirección del corrimiento de la banda (hacia el azul o el rojo) depende fuertemente de la identidad química del medio que rodea a las NPs.

Por otro lado, es importante identificar el efecto de las otras variables en la forma y posición de la banda plasmónica. En casos de agregación se registra una segunda banda a mayores longitudes de onda (entre 650 – 750 nm, si las partículas son esféricas) y la muestra adquiere una coloración azul, producto de la interacción entre partículas.[2; 18] Este fenómeno ocurre en los casos donde la distancia entre partículas es pequeña. Una regla general indica que la interacción plasmónica ocurre típicamente cuando la distancia de separación es del orden del tamaño de las partículas o menor.[29]

En la Figura 5.3 se muestra el espectro calculado para dos NPs de Au esféricas de 20 nm de diámetro separadas a distintas distancias (rango 0 – 50 nm). Se puede observar que se ensancha la banda plasmónica de NPs individuales y que, a medida que disminuye la separación entre ellas, una segunda banda aparece y se desplaza hacia el rojo.[8]

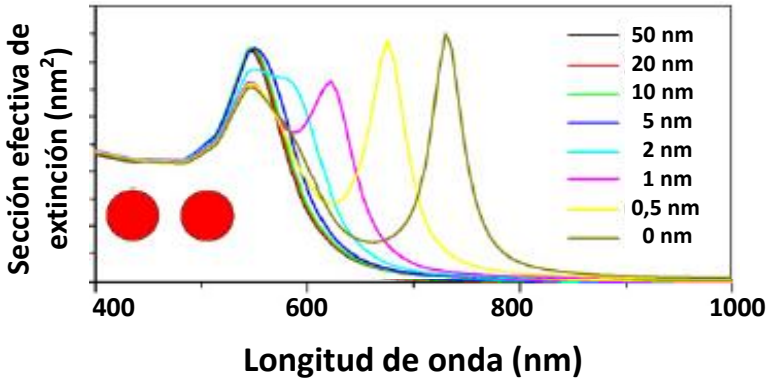


Figura 5.3. Espectros de extinción de un par de esferas de Au de 20 nm en función de la distancia de separación. Adaptada de la referencia [8].

Si, en cambio, se modela una única esfera y se modifica el índice de refracción del medio que la rodea, se obtiene una única banda plasmónica que se desplaza hacia mayores longitudes de onda a medida que aumenta el índice de refracción.[8]

Otro caso de estudio interesante es el de una NP esférica a la cual se le agrega una punta de distinto largo y ancho. Acorde a lo reportado por Senthil *et al*., Angelomé *et al*. y Reguera *et al*.,[10; 30-31] la incorporación de una punta da lugar a una segunda banda plasmónica, aparte de la banda propia de la NP esférica, cuya posición se desplaza hacia mayores longitudes de onda conforme ésta presenta mayor longitud, alejándose de la banda plasmónica de la esfera. Estos resultados se muestran en la Figura 5.4.

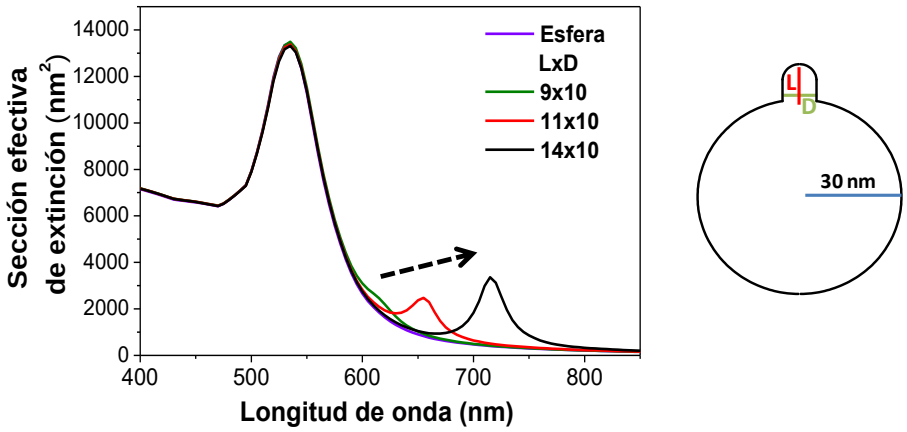


Figura 5.4. Espectros de extinción calculados para una NP de Au de 60 nm de diámetro con una punta de 10 nm de ancho (D) y diferentes largos (L). Adaptado de la referencia [30].

5.1.3 Espectroscopía Raman amplificada por superficie (SERS)

La espectroscopía Raman se basa en la detección de la luz dispersada inelásticamente por una especie química. El fenómeno físico fue descubierto por el físico C. V. Raman en 1921.[32-33] Durante este proceso, se transfiere energía entre fotones incidentes y modos vibracionales o rotaciones (corrimiento *Stokes*), o entre dichos modos y la luz dispersada (corrimiento *anti Stokes*). Este fenómeno es extremadamente ineficiente alcanzando a uno de cada de 10^7 fotones incidentes.

En el año 1974 Fleischmann, Hendra y McQuillan[34] registraron el espectro Raman de moléculas de piridina adsorbidas sobre una superficie de Ag y detectaron una intensidad inusualmente alta, lo que constituye el primer caso reportado de SERS (por su sigla del inglés *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*). El origen de la amplificación de la señal Raman radica en la intensificación del campo eléctrico local producido en superficies metálicas estructuradas en escala nanométrica luego de la excitación de plasmones superficiales. En la Figura 5.5 se compara de modo cualitativo las diferencias entre las señales obtenidas mediante Raman y SERS. La contribución electromagnética es la principal responsable de la intensificación de la señal Raman, pudiendo alcanzar incrementos de hasta 8 órdenes de magnitud de la intensidad total dispersada.[35] La intensificación de la señal Raman también tiene una contribución química de menor efecto (hasta 2 órdenes de magnitud) y consiste en un mecanismo de transferencia de carga que tiene lugar cuando la molécula está en contacto con el metal.[36]

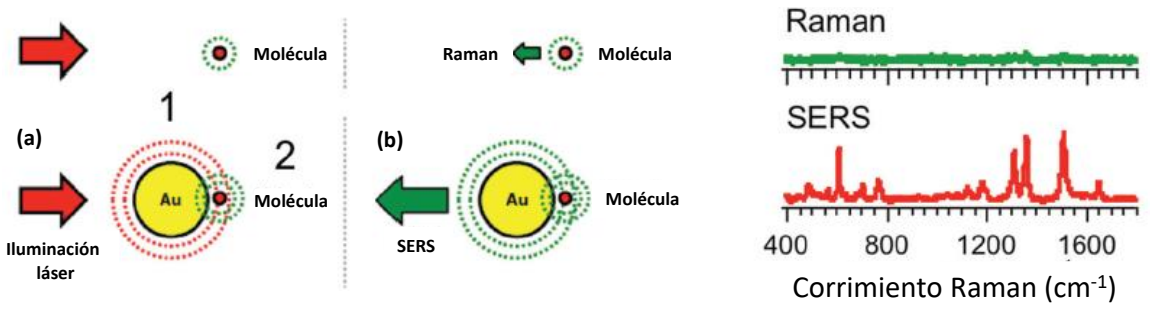


Figura 5.5 Mecanismo electromagnético SERS básico. Una NP de Au (1) intensifica tanto al campo del láser incidente (a) como al campo dispersado (b) aumentando la señal de dispersión Raman de la molécula (2) que se encuentra en las cercanías de la NP. La molécula utilizada para el ejemplo es rodamina 6G. Adaptado de las referencias [10; 37].

Puesto que el efecto SERS está fuertemente ligado a la intensificación del campo eléctrico local, el cual decae fuertemente en la dirección normal a la superficie metálica, existe una fuerte dependencia de la señal Raman con la distancia entre la molécula y la superficie del metal. Asimismo, ciertas regiones de una nanoestructura formada por NPs metálicas próximas entre sí, producen bajo ciertas condiciones de incidencia, una intensificación mayor del campo eléctrico que da lugar a señales Raman particularmente altas. Tales regiones reciben el nombre de *hot-spots*.[38] En esta tesis, este tipo de *hot-spots* se denominan como *hot-spots* extrínsecos. Otras geometrías atractivas son partículas con bordes agudos y puntas que se caracterizan por concentrar el campo en sus extremos. Estas regiones particulares de denominan *hot-spots* intrínsecos.

El interés por la técnica SERS para aplicaciones analíticas se debe a su potencial para detectar moléculas en bajas concentraciones y, además, en la posibilidad de obtener información de los espectros vibracionales de las moléculas detectadas. Por otro lado, esta técnica resulta atractiva pues permite realizar determinaciones rápidas, a presión y temperatura ambiente.[39]

Se han reportado en la literatura una gran cantidad de plataformas basadas en nanoestructuras metálicas para amplificación de la señal Raman,[10; 40] que pueden agruparse en dos tipos diferentes: dispersiones coloidales de NPs o ensamblados nanoestructurados de NPs sobre un soporte.[39] Dentro del grupo de los soportes sólidos, los primeros consistieron en electrodos de metal rugoso. Hoy en día, los arreglos de NPs metálicas son los sustratos SERS más utilizados.[41] De todas las opciones presentadas, las basadas en PDM y NPs metálicas resultan interesantes debido a las propiedades que se describirán a continuación.

5.1.4 Sistemas compuestos por PDM y NPs metálicas

En la literatura se encuentran varios ejemplos de materiales compuestos por películas delgadas mesoporosas y NPs metálicas.[42-44] Estos materiales compuestos se obtienen comúnmente por alguna de las siguientes rutas sintéticas: (i) incluyendo NPs preformadas en el sol precursor del óxido mesoporoso, (ii) sintetizando el óxido y las NPs al mismo tiempo, (iii) sintetizando las NPs dentro de los mesoporos del óxido preformado, y (iv) rodeando NPs preformadas con el óxido.[43]

En este contexto, la película mesoporosa resulta particularmente atractiva porque representa un soporte estable que facilita la manipulación de las NPs y mejora sus propiedades mecánicas y químicas.[30] A su vez, les otorga estabilidad impidiendo que se agreguen una vez inmovilizadas en la matriz.[44] La presencia de mesoporosidad permite que las NPs sean accesibles a especies gaseosas o en solución. Por otro lado, la posibilidad de modificar el tamaño de los poros y las características químicas de su superficie contribuye a la selectividad de estas plataformas para aplicaciones como sensores.[43] En particular, se ha reportado el uso de estos sistemas como sustratos SERS estables y sensibles.[44-51] En estos sensores SERS, los óxidos mesoporosos actúan como soporte y pueden aportar a la mejora de la sensibilidad para detectar moléculas de interés, impidiendo la interferencia de otras especies ya sea por filtrado por tamaño o por afinidad química.[45-48]

En trabajos previos del grupo se demostró la factibilidad de incorporar NPs de Au dentro de los poros de sistemas tipo TF y de crecer a través de los poros a NPs de Au depositadas debajo de películas del mismo tipo.[44-46; 50; 52] En esta tesis, se decidió utilizar estos resultados como base para comparar el efecto del tamaño de poro y de la arquitectura porosa sobre la formación de Au metálico a partir de precursores en espacios confinados.

5.2 Formación de NPs de Au dentro de los poros de PDMTs

5.2.1 Preparación de las muestras

Para la realización de los experimentos que se describen a continuación se prepararon películas mesoporosas de TiO_2 y dentro de sus poros se incluyeron NPs de Au. A fin de estudiar la influencia del tamaño y ordenamiento de los poros, se extendió el procedimiento optimizado con anterioridad en el grupo para el sistema TF,[44; 50; 52] hacia los sistemas TB y TP. La preparación de las muestras se llevó a cabo en dos etapas, como se esquematiza en la Figura 5.6.

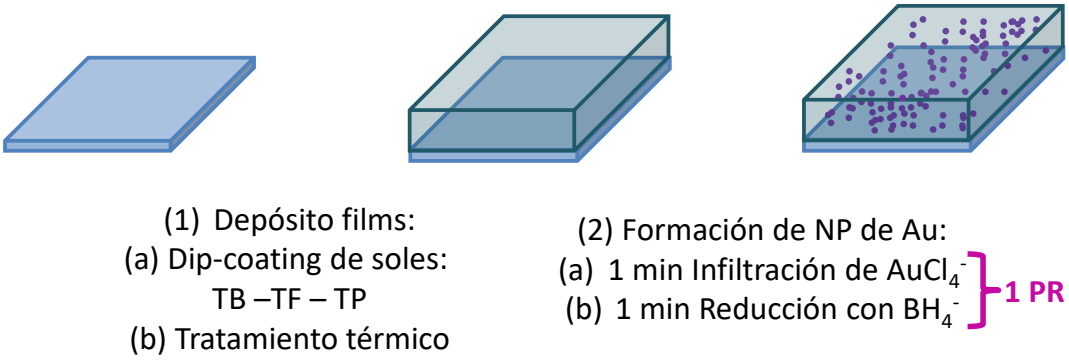


Figura 5.6. Esquema de los pasos seguidos en esta tesis para la obtención de sistemas TiO_2 mesoporoso con NPs de Au dentro de los poros.

Para la obtención de las PDMTs se realizó el depósito de soles por *dip-coating* utilizando vidrio como sustrato (Figura 5.6-1(a)). Se eliminaron las películas de unas de las caras de los sustratos limpiándolas con etanol y papel *tissue* inmediatamente después del depósito. De esta manera, se obtuvieron películas depositadas de un solo lado del sustrato, análogamente a lo obtenido por *spin-coating* (Sección 5.3). Las muestras fueron tratadas luego a 200 °C y, finalmente, sumergidas en etanol para extraer el surfactante remanente (Figura 5.6-1(b)). El procedimiento fue equivalente al presentado en el Capítulo 2. Las muestras obtenidas se denominaron TB, TF y TP. Estas películas resultaron homogéneas y transparentes a simple vista. En este capítulo no se indica la temperatura de tratamiento como parte de la denominación, pues todas las películas fueron tratadas a una única temperatura: 200 °C.

Para realizar la carga de Au en las PDMTs, se utilizó el método de adsorción/reducción, en condiciones desarrolladas previamente en el grupo.[50] Este método consiste en una primera etapa de incorporación en los poros de la especie precursora del metal mediante infiltración a partir de una solución favoreciendo la adsorción de la especie en cuestión sobre la superficie del óxido poroso. En una segunda etapa se incorpora un compuesto reductor infiltrando una segunda solución.[53]

Se utilizaron recipientes de vidrio que fueron lavados previamente con agua regia (HNO_3:HCl 1:3), agua corriente, agua destilada y agua milli Q, en ese orden, antes de ser utilizados. Este tratamiento elimina posibles centros de nucleación del Au que pueden modificar la cinética de nucleación y crecimiento de las NPs.

Como precursor metálico se utilizó una solución de $HAuCl_4$ ($HAuCl_4.3H_2O$, Aldrich). En primer lugar se preparó una solución 1 mM con agua MilliQ obteniéndose una solución transparente amarillenta y, posteriormente, se ajustó su pH en 4 con NaOH 0,1 M (inicialmente pH ≅ 3). La solución final presentó una coloración amarillenta más tenue que la inicial. El ajuste del pH permite regular la carga superficial de TiO_2 siendo ésta positiva en las condiciones del experimento. Por otro lado, en estas condiciones, el Au (III) en solución se encuentra presente

principalmente como dos especies distintas como lo indica su diagrama de especiación (Figura 5.7). Estas especies se adsorben a los grupos Ti-OH_2^+ permitiendo la adsorción de Au (III) dentro de los poros.

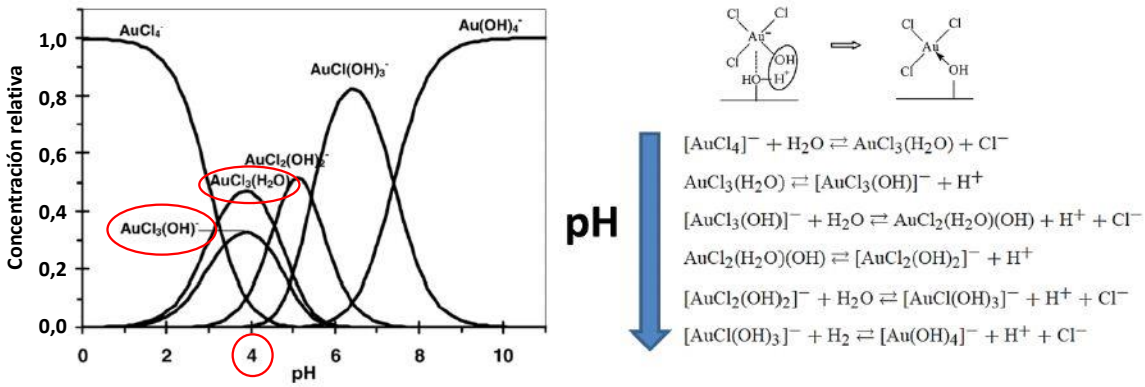


Figura 5.7. Diagrama de especiación del Au (III). Adaptado de la referencia [54].

Como reductor, se utilizó una solución de $NaBH_4$ (Aldrich, pureza 98%) 5 mM, en agua milli Q fría (~ 5 °C), que se caracterizó por ser transparente e incolora. Esta solución se reservó en baño de agua con hielo hasta su utilización.

Para la formación de NPs de Au dentro de los poros se sumergieron las PDMTs 1 minuto en la solución de $HAuCl_4$ (Figura 5.6-2(a)). Se enjuagaron con agua milli Q y se secaron con aire seco. Luego se sumergieron en la solución de BH_4^- por un minuto (Figura 5.6-2(b)). Se enjuagaron con agua milli Q y se secaron con aire seco. A este tratamiento de dos etapas se lo denomina paso de reducción (PR) y se repitió 5; 10; 15 y 20 veces, según el caso. Cada 5 PR, se limpió con la ayuda de un papel la cara del vidrio sin película para remover posibles núcleos de Au que se hayan podido formar. Cada 5 PR se renovó la solución de BH_4^-. A simple vista, luego de los primeros PR, las películas presentaron una tonalidad azulada al sumergirse en la solución de oro, pasando a rosada al entrar en contacto con la solución de borohidruro.[52]

Las muestras cargadas de Au se denominaron TB-Au-xPR, TF-Au-xPR y TP-Au-xPR con x = 5; 10; 15 y 20.

5.2.2 Equipamiento

5.2.2.1 Reflectometría de rayos X

La reflectometría de rayos X (XRR, por sus siglas del inglés *X Ray Reflectometry*) es una técnica análoga a GISAXS (presentada en el Capítulo 2), pero en este caso el ángulo de detección es siempre el mismo que el de incidencia y ambos se barren simultáneamente. Esta técnica

permitió la determinación de ángulos críticos, espesores, fracción porosa (F_{porosa}, equivalente al volumen poroso obtenido por PEA) y la fracción de llenado con Au (F_{Au}).

Las mediciones se llevaron a cabo en un difractómetro de RX Panalytical Empyrean utilizando un haz incidente de Cu de radiación Ka_{α} (λ = 1,54 Å) una abertura de divergencia de 0,38 mm y una máscara de 10 mm. El paso fue de 2θ = 0,01°.

A modo de ejemplo, en la Figura 5.8 se muestra un reflectograma obtenido para el sistema TB.

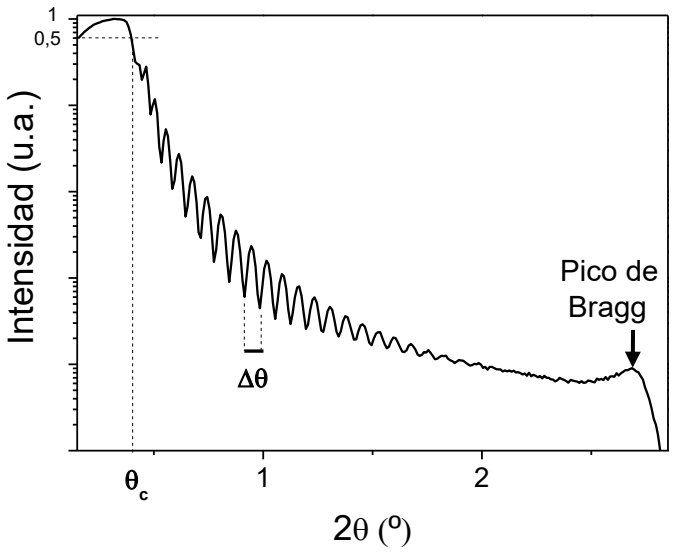


Figura 5.8. Reflectograma de una PDM del sistema TB.

El ángulo crítico (θ_c) se define como el ángulo debajo del cual el haz incidente es totalmente reflejado y no penetra en la muestra y se calcula como aquel en que la intensidad del haz reflejado es la mitad de la máxima. Este parámetro es una constante de cada material ya que se relaciona con su densidad electrónica (ρ_e) según la Ecuación 5.1.[55-56]

$$\rho_e \approx \frac{\theta_c^2}{2}$$ **Ecuación 5.1**

El período de las oscilaciones de Kiessig $\Delta\theta$ (para $\theta > 3\theta_c$) se relaciona con el espesor de la película (*e*) mediante la Ecuación 5.2.

$$e \approx \frac{\lambda}{2\Delta\theta}$$ **Ecuación 5.2**

Para la obtención de dicho espesor se utilizó el *software X'Pert Reflectivity* que ajusta los datos experimentales.

La fracción porosa accesible de las PDMTs fue estimada midiendo el desplazamiento del ángulo crítico variando la humedad relativa desde valores inferiores al 5 % hasta por encima del 90 %. Teniendo en cuenta que el aumento de la densidad electrónica de la película se debe a la presencia de agua dentro de los poros, la fracción de volumen de agua ($F_v(H_2O)$) dentro de la película fue determinada a partir de las mediciones de densidades electrónicas utilizando la Ecuación 5.3. En este caso, la $F_v(H_2O)$ calculada es equivalente a la fracción de volumen ocupada por poros accesibles ($F_v(poros)$) del material.

$$F_v(poros) = F_v(H_2O) = \frac{\rho_e(PDMT\ +\ H_2O)\ -\ \rho_e(\ PDMT)}{\rho_e(H_2O)} \qquad \textbf{Ecuación 5.3}$$

Donde $\rho_e(PDMT + H_2O)$ es la densidad electrónica de la película llena de agua (medida a HR > 90%), $\rho_e(PDMT)$ es la densidad electrónica de la película mesoporosa (medida a HR < 5%) y $\rho_e(H_2O)$ es la densidad electrónica del agua ($3{,}34.10^{23}$ electrones cm^{-3}). La densidad de agua dentro de los poros no es significativamente diferente al agua bulk.[57-58]

De la misma manera fue posible calcular fracción de volumen total ocupado por Au (F_v(Au)). Para ello se utilizó la Ecuación 5.4. F_{Au}, en tanto, representa la fracción del volumen poroso ocupado por Au.

$$F_v(Au) = \frac{\rho_e(PDMT\ +\ Au)\ -\ \rho_e(\ PDMT)}{\rho_e(Au)}; \quad F_{Au} = \frac{F_v(Au)}{F_v(poros)} \qquad \textbf{Ecuación 5.4}$$

Donde $F_v(Au)$ es la fracción de volumen de Au, $\rho_e(PDMT + Au)$ es la densidad electrónica de la película mesoporosa cargada con Au (medida a HR < 5%), y $\rho_e(Au)$ es la densidad electrónica del Au.

5.2.2.2 Espectroscopía UV-visible

El crecimiento de las NPs de Au fue seguido por espectroscopía UV-visible (UV-vis) en un espectrofotómetro Agilent modelo 8453 en el rango 400 – 1000 nm. Las muestras fueron ubicadas perpendiculares al haz incidente. En todos los casos se utilizó como blanco una PDMT del sistema correspondiente.

5.2.2.3 SEM y TEM

El uso de microscopías electrónicas permitió estimar el tamaño y cantidad de las NPs obtenidas, como así también seguir su formación y su crecimiento. La preparación de muestras fue la misma que la descripta en el Capítulo 2. En algunos casos, también se procedió raspando la película del sustrato y depositando las escamas resultantes directamente sobre cinta de carbón adhesiva para su visualización mediante SEM. Las imágenes se analizaron mediante el software de libre acceso *Image J*.

5.2.2.4 Espectroscopía de RX dispersiva en energía (EDS)

Las determinaciones realizadas mediante EDS (por su sigla del inglés *Energy Dispersive Spectroscopy*) se llevaron a cabo en un microscopio SEM Philips equipado con un detector EDAX (CAC, CNEA). Las muestras fueron raspadas del sustrato y depositadas sobre cinta de carbón adhesiva.

5.2.3 Resultados y discusión

Las PDMTs sometidas a sucesivos pasos de reducción de oro presentaron primero la aparición de color y luego un aumento de la intensidad del mismo. A su vez, fueron caracterizadas mediante espectroscopía UV-vis. Tanto los espectros obtenidos como fotografías de las películas en distintas etapas de reducción de Au se muestran en la Figura 5.9.

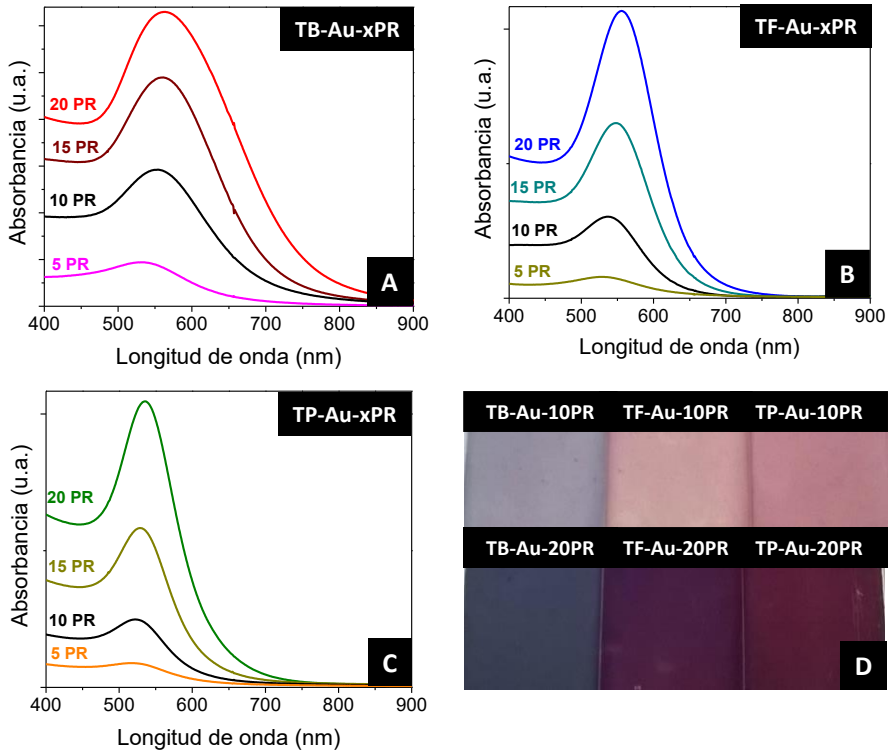


Figura 5.9. Espectros UV-vis con línea de base corregida de los sistemas (A) TB-Au-xPR, (B) TF-Au-xPR y (C) TP-Au-xPR para x = 5; 10; 15 y 20. (D) Fotografías de dichos sistemas para x = 10 y 20; las dimensiones de las muestras fueron 2,5 x 2, 5 cm.

En las fotografías de la Figura 5.9 se puede apreciar la coloración adquirida por las PDMTs luego de la incorporación de Au. La misma es rosada a violácea, dependiendo de la PDMT involucrada, y es característica de NPs de Au rodeadas de un medio dieléctrico.[44; 50] En estos sistemas, el medio dieléctrico que rodea a cada una de las NPs es una combinación de distintas proporciones de aire y pared de TiO_2.[50] Como consecuencia, cada NP presenta un máximo de banda plasmónica diferente contribuyendo al ancho de la misma. Además, se puede distinguir que la intensidad de color y de absorbancia es mayor al aumentar la cantidad de pasos de reducción. En la Tabla 5.1 se muestran los valores de posición del máximo de la banda plasmónica y el ancho a media altura de la misma para cada caso, obtenidos a partir de los espectros mostrados en la Figura 5.9 A-C.

Tabla 5.1. Posiciones de los máximos de las bandas plasmónicas y sus anchos a media altura en función de la cantidad de pasos de reducción de Au. Los valores están expresados en nm.

Sistema	5 PR		10 PR		15 PR		20 PR	
	λmáx	Ancho	λmáx	Ancho	λmáx	Ancho	λmáx	Ancho
TB-Au-xPR	531 ± 2	142 ± 4	553 ± 2	166 ± 4	561 ± 2	170 ± 4	564 ± 2	224 ± 4
TF-Au-xPR	530 ± 2	124 ± 4	537 ± 2	106 ± 4	546 ± 2	108 ± 4	557 ± 2	104 ± 4
TP-Au-xPR	517 ± 2	128 ± 4	522 ± 2	100 ± 4	529 ± 2	108 ± 4	535 ± 2	102 ± 4

Analizando los valores reunidos en la Tabla 5.1 y los espectros UV-vis de la Figura 5.9, se puede notar que, en todos los casos, las bandas presentan una forma y posición compatible con la esperada para NPs esféricas.[8] Las mismas se desplazan hacia mayores longitudes de onda al aumentar la cantidad de PR y, a su vez, aumentan en intensidad. Esto se atribuye, en principio, a una mayor cantidad de NPs y a su crecimiento.[28; 44; 50; 59]

En el caso del sistema TB-Au-xPR, además, la banda plasmónica se ensancha al aumentar el número de PR. Esto puede explicarse teniendo en cuenta dos efectos: (i) aumento de la polidispersión de tamaños, (ii) disminución de la distancia entre partículas hasta valores comparables con su tamaño, propiciada por las características estructurales de este sistema poroso. En el primer caso, el efecto es de ensanchamiento de la banda por superposición de múltiples bandas correspondientes a cada uno de los diámetros de las NPs presentes. En el segundo caso, se genera una nueva banda a mayores longitudes de onda producto de la interacción entre las partículas. Esta banda, en este caso, se superpone con las bandas plasmónicas de las NPs individuales y por lo tanto la banda resultante además de ser más ancha, está desplazada hacia mayores longitudes de onda.[50]

Para confirmar las hipótesis planteadas a partir de los espectros UV-vis, se complementó el estudio con otros métodos. Mediante microscopía electrónica fue posible caracterizar la morfología y distribución de tamaños de las NPs de Au formadas dentro de las distintas redes porosas. En la Figura 5.10 se muestran imágenes obtenidas por TEM para los sistemas TB-Au-xPR, TF-Au-xPR y TP-Au-xPR (x = 10; 20) junto con histogramas del diámetro de las NPs formadas en cada uno. En estas imágenes, las NPs de Au son los puntos oscuros.

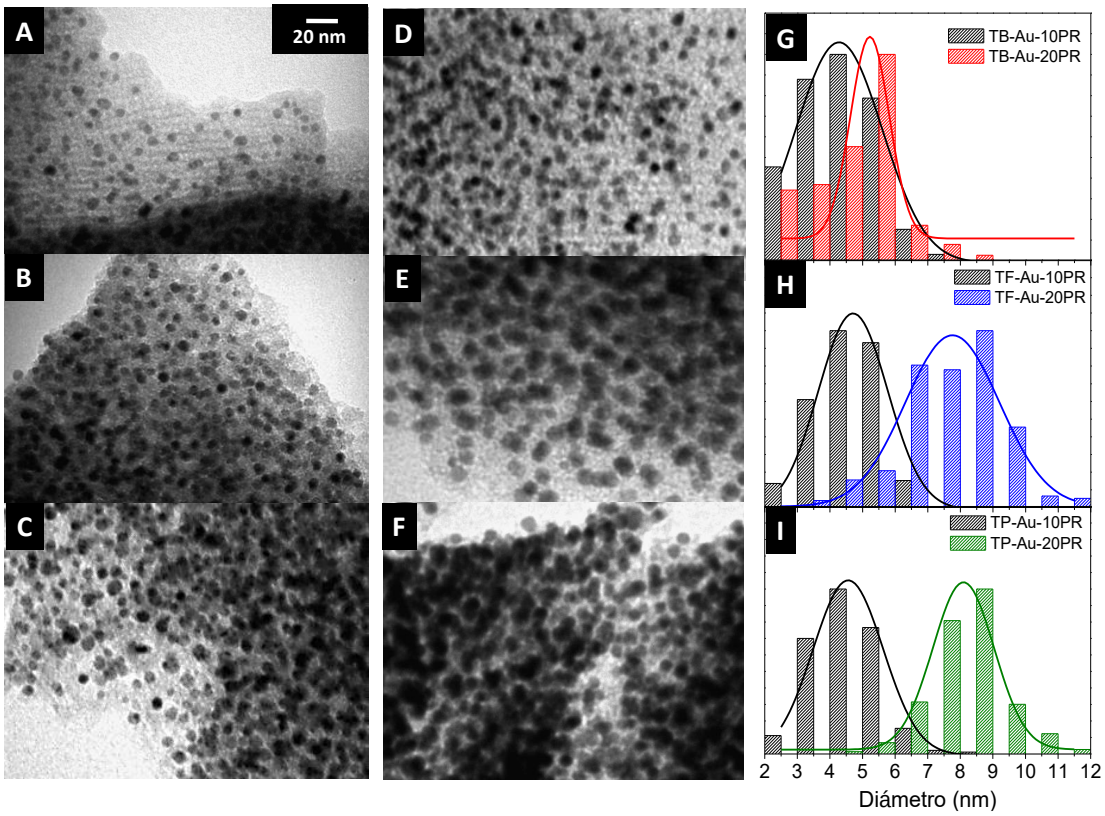


Figura 5.10. Imágenes obtenidas por TEM de los sistemas (A y D) TB-Au-10PR y 20PR, (B y E) TF-Au-10PR y 20PR y (C y F) TP-Au-10PR y 20 PR. Histogramas del diámetro de las NPs de Au de los sistemas presentados en las imágenes A-F.

En las imágenes obtenidas por TEM (Figura 5.10) se puede notar que las PDMT no perdieron la mesoporosidad ni su orden luego de los pasos de reducción, tal como se esperaba.[52] Por otro lado, para los tres sistemas se observó que la formación de NPs de Au es uniforme y que las mismas presentan simetría esférica. Las NPs formadas presentaron un diámetro de 4 ± 1 nm con una distribución asimétrica hacia menores valores para TB-Au-10PR, y de 5 ± 1 nm con distribución simétrica tanto para TF-Au-10PR como para TP-Au-10PR. Para mayor cantidad de PR, los tamaños obtenidos fueron mayores, tal como había sido reportado previamente para el sistema TF:[44; 50; 52; 59] 5 ± 1 nm con una distribución asimétrica más marcada hacia menores valores para TB-Au-20PR, y 8 ± 1 nm con distribución simétrica tanto para TF-Au-20PR como para TP-Au-20PR. Al comparar los tres sistemas, se puede destacar que el sistema TB se comporta como matriz restrictiva en el crecimiento de las NPs, lo que se adjudica a su menor tamaño de poros.

También es posible notar una diferencia en la densidad de NPs observadas por TEM siendo menor en el caso de TB-Au-xPR. Sin embargo, se debe tener presente que NPs con diámetro menor a 2 nm no pueden observarse en estas muestras y por esta técnica. No obstante, para los tres sistemas se puede identificar el aumento en la densidad de NPs de suficiente tamaño para

ser detectadas por esta técnica. Como consecuencia del aumento de densidad de partículas, las distancias entre partículas disminuye dando lugar a interacciones plasmónicas.[29; 60-61]

Los sistemas sometidos a 20 pasos de reducción, se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido. En la Figura 5.11 se muestra el detalle de la superficie y del perfil de la muestra TF-Au-20PR.

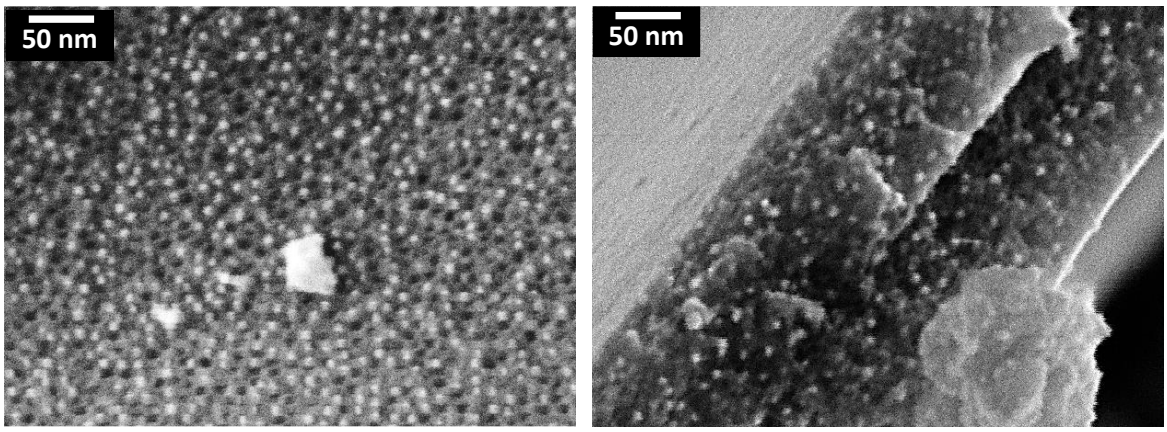


Figura 5.11. Imágenes de SEM de la superficie (izquierda) y del perfil (derecha, se observan de perfil dos escamas superpuestas) del sistema TF-Au-20PR.

En las imágenes de SEM de la Figura 5.11 se distinguen los poros propios del sistema TF y las NPs de Au formadas (puntos brillantes), cuyas posiciones están superpuestas con las de los poros. Se aprecia además, que la distribución de las mismas es uniforme a lo largo del plano de la superficie como así también del espesor.

En la Figura 5.12 se muestran en forma comparativa las imágenes de las superficies y de los perfiles de los sistemas TB-Au-20PR, TF-Au-20PR y TP-Au-20PR.

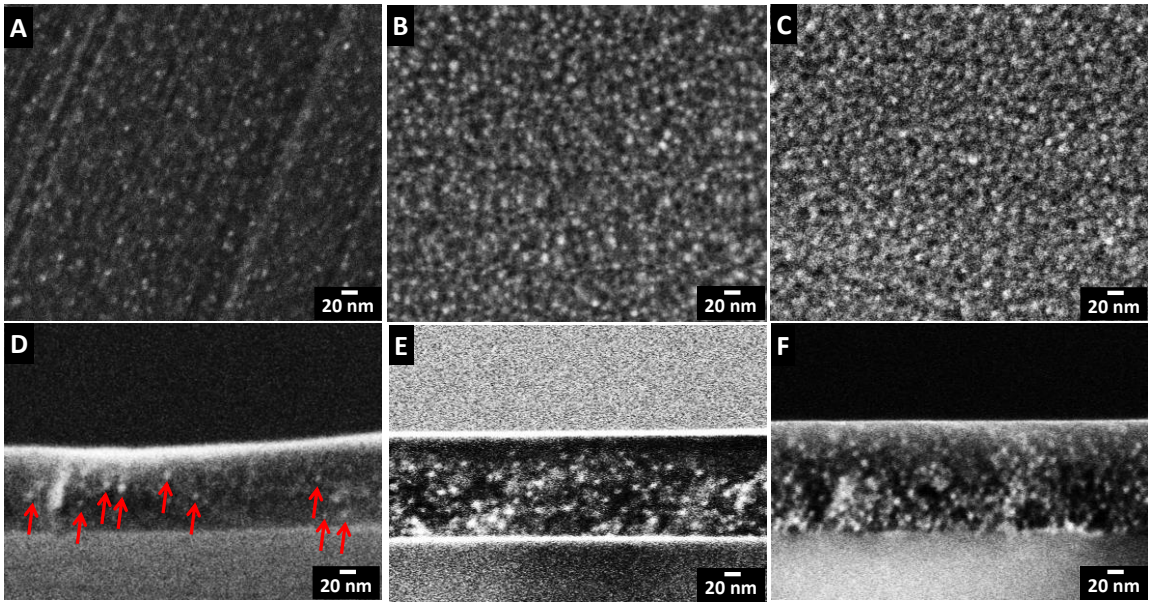


Figura 5.12. Imágenes de SEM de las superficies (A, B y C) y de los perfiles (D, E y F) de los sistemas TB-Au-20PR, TF-Au-20PR y TP-Au-20PR, respectivamente.

Se puede confirmar que la distribución es homogénea tanto en el plano paralelo al sustrato como a lo ancho del espesor. A partir de esta técnica no fue posible estimar un tamaño de partícula debido a la dificultad que presenta delimitar el borde de cada NP. Al igual que mediante TEM (Figura 5.10), se percibe la diferencia de densidad de NPs entre sistemas. En particular, dentro del sistema TB el número de NPs estimado a partir de las imágenes es mucho menor que en los otros dos casos. A simple vista, se podría inferir que el contenido de Au es mucho menor para el caso de TB. Para corroborar si esta hipótesis es cierta, se determinó la cantidad de Au incorporada en las PDMTs mediante las técnicas XRR y EDS.

Como primer paso se caracterizaron las PDMTs sin Au. En la Figura 5.13 se muestran las reflectometrías correspondientes.

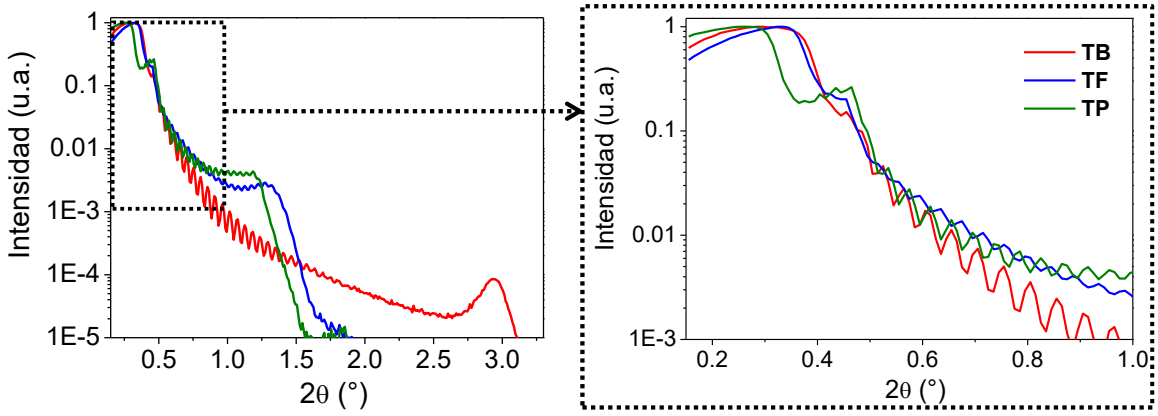


Figura 5.13. Reflectogramas a baja HR de los sistemas TB (rojo), TF (azul) y TP (verde) depositados sobre vidrio mediante *dip-coating.*

A partir de los reflectogramas de los sistemas TB, TF y TP mostradas en la Figura 5.13, se obtuvieron sus ángulos críticos, fracciones de volumen ocupado por poros, sus espesores y la distancia interplanar de los planos de poros paralelos al sustrato. Estos valores se reúnen en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Valores de ángulo crítico (θc) para HR < 5%, fracción de volumen ocupada por poros ($\boldsymbol{F_v(poros)}$), espesor y distancia interplanar obtenidos a partir de los reflectogramas de la Figura 5.13 para los sistemas TB, TF y TP depositados sobre vidrio mediante *dip-coating*.

Sistema	$\boldsymbol{\theta}$c (°)	$\boldsymbol{F_v(poros)}$	Espesor (nm)	Distancia interplanar (nm)
TB	0,19 ± 0,01	0,48 ± 0,02	150 ± 5	3,0 ± 0,1
TF	0,19 ± 0,01	0,50 ± 0,02	165 ± 5	6,9 ± 0,1
TP	0,16 ± 0,01	0,62 ± 0,02	180 ± 5	7,4 ± 0,1

Los resultados obtenidos para las películas sin Au indican que la porosidad de las mismas es mayor en el caso de TP. A su vez, los espesores de los tres sistemas son comparables. Por otro lado, las distancias interplanares son compatibles con las presentadas en el Capítulo 2. Respecto al valor de la fracción porosa, los valores son un 20% mayor que los obtenidos por PEA para muestras similares; no obstante, vale destacar que la tendencia obtenida es la misma.

Los cambios de composición de las PDMTs por el agregado de Au se observan en las reflectometrías como un corrimiento del ángulo crítico hacia mayores valores,[59; 62] como se muestra en la Figura 5.14.

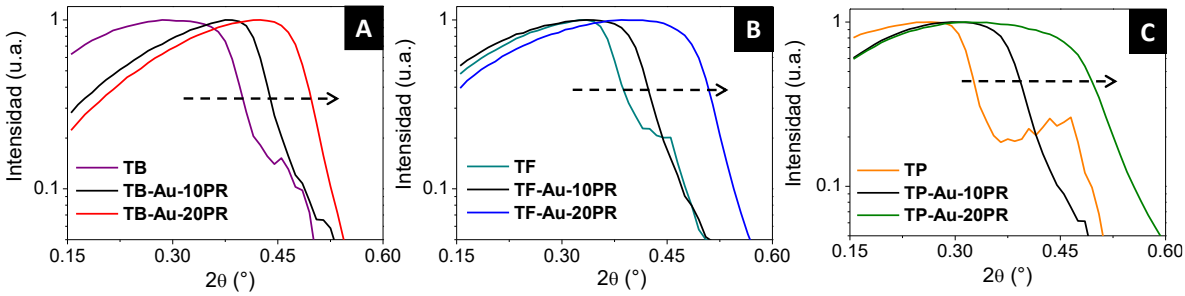


Figura 5.14. Reflectogramas de los sistemas (A) TB, (B) TF y (C) TP depositados sobre vidrio mediante *dip-coating* sometidos a 10 y 20 PR. Se muestra solamente la zona en la que aparece el θc.

A partir de los reflectogramas presentados en la Figura 5.14 se registró la evolución del valor del ángulo crítico, como así también la fracción volumétrica de oro en cada sistema en función de los pasos de reducción, calculadas a partir de las Ecuaciones 5.3 y 5.4.

Tabla 5.3. Valores de ángulo crítico (θc) para HR < 5%, fracción de la porosidad ocupada por Au (F_{Au}) y fracción de volumen de la muestra ocupada por Au (F_v(Au)) obtenidas por XRR para los sistemas TB-Au-xPR, TF-Au-xPR y TP-AuxPR para x = 10 y 20.

Sistema	θc (°)	F_{Au}	$F_v(Au)$
TB-Au-10PR	0,21 ± 0,01	0,05 ± 0,02	0,03 ± 0,02
TB-Au-20PR	0,24 ± 0,01	0,14 ± 0,02	0,07 ± 0,02
TF-Au-10PR	0,21 ± 0,01	0,05 ± 0,02	0,03 ± 0,02
TF-Au-20PR	0,25 ± 0,01	0,17 ± 0,02	0,09 ± 0,02
TP-Au-10PR	0,19 ± 0,01	0,06 ± 0,02	0,04 ± 0,02
TP-Au-20PR	0,24 ± 0,01	0,17 ± 0,02	0,11 ± 0,02

Tanto en la Figura 5.14 como en la Tabla 5.3 se puede notar el desplazamiento del ángulo crítico de cada sistema hacia mayores valores a medida que aumenta la cantidad de pasos de reducción. Esta variación ha sido observada previamente en sistemas similares[44; 50; 63] y se corresponde con el incremento de la densidad electrónica efectiva debido a la incorporación de Au (de alta densidad electrónica) que ocupa el lugar que antes contenía aire. Así, los valores de cantidad de oro incorporada obtenidos para el sistema TF están en concordancia con lo reportado en trabajos previos del grupo.[44; 50; 52; 59] Se puede observar también que el Au ocupa similares fracciones del volumen poroso accesible en los tres sistemas, lo que representa distintas cantidades netas de Au incorporado para cada sistema, ya que los volúmenes porosos son diferentes. Esta diferencia se acentúa para los casos con mayor número de PR resultando en que, por unidad de volumen, TP incorpora más Au que TF y éste a su vez incorpora más que TB. Debido a la incerteza obtenida por esta técnica, fue necesario comprobar estas observaciones determinando la relación molar entre Au y Ti utilizando EDS. Los resultados obtenidos se informan en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Valores de la fracción molar de Au respecto de Ti ([Au]/[Ti]) obtenidos por EDS, y densidades de NPs de Au en las películas para los sistemas TB-Au-xPR, TF-Au-xPR y TP-AuxPR para x = 10 y 20.

Sistema	[Au]/[Ti]	Densidad de NPs de Au (nm^{-3})
TB-Au-10PR	0,22 ± 0,01	0,0009
TB-Au-20PR	0,50 ± 0,01	0,0011
TF-Au-10PR	0,25 ± 0,01	0,0005
TF-Au-20PR	0,62 ± 0,02	0,0003
TP-Au-10PR	0,38 ± 0,04	0,0006
TP-Au-20PR	0,88 ± 0,07	0,0004

Los valores de relación molar entre Au y Ti mostrados en la Tabla 5.4 permitieron validar la comparación entre sistemas en cuanto a la cantidad de Au incorporada por cada uno en el orden TB-Au-xPR < TF-Au-xPR < TP-Au-xPR. Un valor llamativo es el del sistema TB, el cual resultó mayor a lo esperado si se consideran las imágenes de SEM y TEM. Esta diferencia radica en la sensibilidad de cada técnica a la hora de detectar NPs menores a 2 nm de diámetro. Mientras que por las microscopías electrónicas y UV-vis sólo es posible identificar partículas mayores a dicho valor, tanto XRR como EDS permiten detectar también partículas más pequeñas.

En un trabajo previo realizado en el grupo,[52] utilizando los resultados fracción de llenado y tamaño de las NPs, se calculó la densidad numérica de partículas de Au en PDMTs moldeadas con F127 y sometidas xPR (con x = 4; 5; 6; 7 y 8). Este valor se utilizó como forma de expresar la cantidad de oro incorporada en un parámetro más fácil de interpretar. Para las muestras obtenidas en esta tesis se obtuvieron las densidades de NPs mostradas en la Tabla 5.4. No obstante, las tendencias obtenidas son consistentes con los resultados obtenidos por TEM (Figura 5.10). Además, los valores de densidad numérica de NPs de Au en las PDMTs indican que para el sistema TB este parámetro aumenta cuando se aumentan los PR utilizados. Esta observación es consistente con que el tamaño limitado de los poros de TB no permite que la incorporación de Au se produzca por aumento del tamaño de las NPs ya presente, sino que se forman núcleos y partículas nuevas. En los sistemas TF y TP, en cambio, los resultados de densidad muestran una disminución de este valor cuando aumentan los PR utilizados. En las medidas de SEM/TEM se registró un aumento del tamaño de las NPs con los PR, lo que en principio no es consistente, ya que se esperaría un valor de densidad similar para 10PR y 20PR. Así, este comportamiento permite proponer que el crecimiento de las NPs en estos sistemas no sólo se debe a la incorporación de más Au, sino también a la redisolución de las NPs más pequeñas para formar parte de las más grandes o a la unión de partículas contiguas. Estos resultandos constituyen evidencia a favor del mecanismo de crecimiento de NPs de Au dentro de películas de TF propuesto por el Dr. Martínez en su tesis doctoral, que involucra una rápida nucleación de NPs pequeñas (radio de aprox. 2 nm) dentro de los poros en los primeros PR, nueva nucleación junto con crecimiento de las NPs preexistentes en los pasos subsiguientes, y solo crecimiento para mayor cantidad de PR.[50] Los resultados aquí mostrados, también indican

que dicho mecanismo es válido a partir de cierto tamaño de poro-cuello, cumpliéndose para TF y TP pero no para TB. Adicionalmente, los valores de densidad numérica de NPs de Au en cada sistema confirman que la observación directa de las imágenes de TEM y SEM da una idea errónea sobre la cantidad de NPs formadas, sobre todo cuando el crecimiento está tan limitado como en TB y las partículas con tamaño por debajo al límite de detección de la técnica no es depreciable.

Estas observaciones demuestran que los tres sistemas son accesibles a los reactivos y permiten que ocurra la reacción de reducción del precursor de oro dentro de los poros. No obstante, la reactividad es diferente en cada caso y está claramente limitada por las dimensiones y distribución espacial de los poros y cuellos. Esto repercute tanto en la cantidad de Au incorporada como en el tamaño final de las NPs formadas. El sistema de poros de mayor diámetro con estructura tipo $Fm\bar{3}m$, TP, incorporó una mayor cantidad total de Au y permitió que las NPs crecieran más. El tamaño de NPs formadas en el sistema TF, cuyo ordenamiento poroso es tipo $Im\bar{3}m$, fue similar al de TP pero la cantidad de Au incorporada fue menor. Una posible explicación considera que la mayor incorporación de oro en TP se debe a que su alta accesibilidad permite el ingreso y adsorción de mayor cantidad de precursor generando más núcleos para la formación de NPs. Por su parte, el sistema TB presentó menor cantidad de Au y las NPs formadas resultaron más pequeñas que en los otros sistemas. En este caso se propone que el tamaño que alcanzan las NPs está limitado por el diámetro de poros y cuellos; y la cantidad de Au (III) que pudo adsorberse se vio afectado por la baja accesibilidad de este sistema, tal como se discutió en el Capítulo 4.

5.3 Crecimiento de puntas de Au sobre NPs recubiertas de PDMTs

En esta sección se detalla la obtención sistemas Au@TiO_2 mesoporoso con puntas de Au. En la Figura 5.15 se diferencian y esquematizan los pasos de síntesis seguidos para la obtención de estos materiales compuestos.

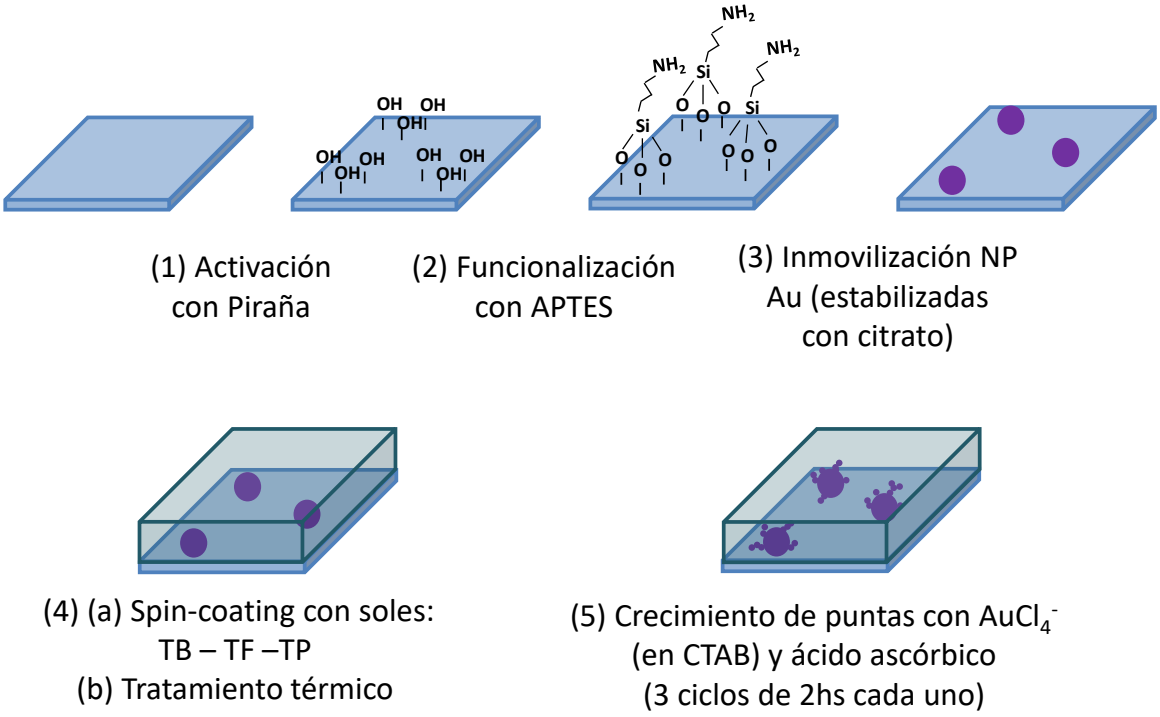


Figura 5.15. Esquema de los pasos seguidos en esta tesis para la obtención de sistemas Au@TiO_2 mesoporoso con puntas de Au.

5.3.1 Preparación de las muestras

Para estudiar el efecto de la PDMT sobre el crecimiento de puntas de Au sobre NPs, se utilizó una metodología previamente desarrollada por el grupo de trabajo.[30; 45] Para la preparación de las muestras se utilizaron como sustrato vidrio (Marienfeld, 3 mm de espesor) cuya superficie fue previamente modificada con nanopartículas de Au de 66 nm de diámetro.[64] Este sustrato fue obtenido por pasos sucesivos descriptos en bibliografía[30; 47]: (i) activación de la superficie del vidrio con solución piraña: H_2SO_4:H_2O_2 3:1 (Figura 5.15-1); (ii) funcionalización con 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) (Figura 5.15-2); (iii) inmovilización de NPs de Au de 66 nm (Figura 5.15-3) estabilizadas en citrato obtenidas según bibliografía.[47] En este sustrato, el depósito del sol se realizó mediante *spin-coating* a 2000 rpm para TB, 8000 rpm para TF y 4000 rpm para TP (Figura 5.15-4(a)). Las velocidades fueron seleccionadas para lograr espesores comparables entre sistemas. Todas las muestras fueron tratadas hasta 200 °C y sumergidas en etanol para extraer el surfactante remanente, de igual manera que lo descripto en el Capítulo 2. Los materiales resultantes se denominan TB-Au, TF-Au y TP-Au (Figura 5.15-4(b)). Como blancos se depositaron películas sobre vidrio sin modificar y se sometieron al mismo tratamiento térmico y de extracción. Los blancos se denominan TB, TF y TP.

5.3.2 Crecimiento de las NP de Au

El crecimiento de las NP de Au recubiertas por las PDMTs fue llevado a cabo según bibliografía[30] utilizando una solución de crecimiento de composición $HAuCl_4$:CTAB:Ácido Ascórbico en proporciones molares 1:60:16. Se realizaron 3 ciclos de crecimiento de 2 horas cada uno (Figura 5.15-5). Para la preparación de la solución de crecimiento se partió de soluciones madres: (a) $HAuCl_4$:CTAB ($[AuCl_4^-]$= 6,25 $.10^{-5}$ M y [CTAB]=3,75 $.10^{-3}$ M) de coloración amarillenta-anaranjada; y (b) ácido ascórbico 0,1 M incolora, ambas preparadas con agua milli Q.

5.3.3 Equipamiento

Al igual que en la sección anterior, las muestras obtenidas fueron caracterizadas por XRR, Espectroscopía UV-vis y microscopías electrónicas.

En el caso particular de la imagen mostrada en la Figura 5.20 C, la muestra fue preparada por el Lic. Gustavo Giménez utilizando un miscroscopio FIB-SEM (por sus siglas del inglés *Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscopy*) de la marca FEI modelo Helios NanoLab 650 en el Laboratorio de Micro y Nanotecnologías de INTI. Se depositó Pt para proteger la parte de la muestra a conservar y se realizó el corte de la parte de interés utilizando iones de galio. El recorte obtenido fue luego soldado a una grilla de TEM y visualizado mediante esta técnica.

5.3.4 Resultados y discusión

En esta sección del presente capítulo, las PDMTs fueron depositadas mediante *spin-coating*. Se obtuvieron películas homogéneas y transparentes, al igual que las depositadas mediante *dip-coating* presentadas anteriormente. Las películas obtenidas fueron caracterizadas por XRR obteniéndose los reflectogramas que se muestran en la Figura 5.16.

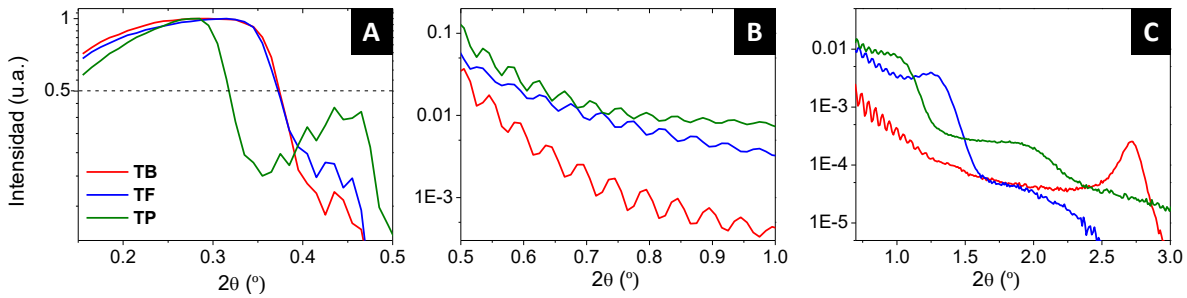


Figura 5.16. Reflectogramas de los sistemas TB, TF y TP depositados sobre vidrio mediante *spin-coating*. Se muestran tres rangos: (A) zona para determinar el θc; (B) zona de oscilaciones de Kiessig; y (C) zona de picos de Bragg.

Los parámetros obtenidos a partir de los reflectogramas de la Figura 5.16 se resumen en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Valores de ángulo crítico (θc) para HR < 5%, espesor y distancia interplanar de los planos de poros paralelos al sustrato obtenidos a partir de los reflectogramas de la Figura 5.16 para los sistemas TB, TF y TP depositados sobre vidrio mediante *spin-coating*.

Sistema	θc (°)	$F_v(poros)$	Espesor (nm)	Distancia interplanar (nm)
TB	0,20 ± 0,01	0,47 ± 0,02	205 ± 5	3,3 ± 0,1
TF	0,19 ± 0,01	0,52 ± 0,04	155 ± 5	7,0 ± 0,1
TP	0,16 ± 0,01	0,62 ± 0,01	185 ± 5	8,6 ± 0,1

Los resultados obtenidos para estas películas indican que la porosidad de las mismas es igual a las películas equivalentes depositadas mediante *dip-coating* (Tabla 5.2) y que TP es el sistema con mayor fracción porosa, mientras que TB y TF presentan porosidades menores y similares entre sí. Nuevamente, se obtuvieron valores de volumen poroso mayor que los obtenidos para muestras similares por PEA, manteniéndose la variabilidad entre sistemas. A su vez, los espesores de los tres sistemas son comparables entre sí. Por otro lado, las distancias interplanares de los planos de poros paralelos al sustrato son compatibles con las presentadas en el Capítulo 2 y equivalentes a los de las películas depositadas mediante *dip-coating* mostrados en la Tabla 5.2.

La inmovilización de las NPs en los sustratos de vidrio fue evidenciada por observación directa y por espectroscopía UV-vis, ya que los sustratos adquirieron una coloración violácea por la presencia de las NPs. Esta coloración se corresponde con un máximo de absorción ubicado en 516 nm como se evidencia en el espectro “Au” mostrado en la Figura 5.17. Sobre las NPs inmovilizadas se depositaron PDMT moldeadas con los distintos surfactantes. Los sistemas finales presentaron coloraciones diferentes respecto a las NPs sin recubrir cuyos espectros y fotografías se muestran también en la Figura 5.17.

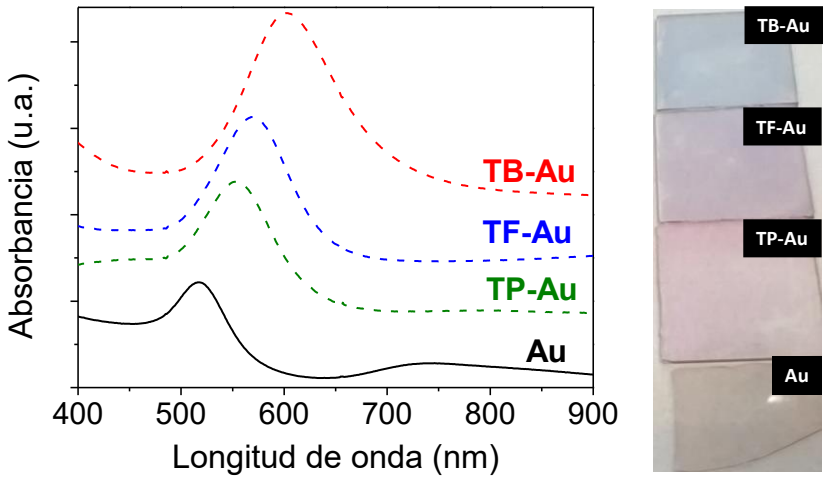


Figura 5.17. Espectros UV-vis y fotografías de NPs de Au inmovilizadas sobre vidrio (Au), y recubiertas por PDM de los sistemas TB (**TB-Au**), TF (**TF-Au**) y TP (**TP-Au**). Los espectros están desplazados en el eje de absorbancia para mayor comprensión. Las dimensiones de las muestras fueron 2,5 x 2,5 cm.

Como se observa en la Figura 5.17, la incorporación de las PDMT por encima de las NP de Au inmovilizadas implicó un cambio de color del material y de sus correspondientes espectros de absorción. En todos los casos, se obtuvieron espectros correspondientes a bandas plasmónicas compatibles con NP de Au esféricas rodeadas por un medio dieléctrico (lo cual se comprobó mediante la técnica TEM (Figura 5.18), ya sea aire o PDMT.[30] En el caso de las NPs inmovilizadas pero sin recubrir, el espectro UV-vis presentó una banda adicional a mayores longitudes de onda que puede deberse a afectos de interacción plasmónica entre partículas cercanas entre sí. Esta banda no se observa luego de recubrirlas con la PDMT ya sea porque las NPs se desplazan respecto a su posición original o porque la interposición de la PDMT reduce dicho efecto. En estos sistemas, donde las NPs son de mayor tamaño que en los de la sección 5.2, el medio que las rodea es una combinación del sustrato (igual para todos los sistemas) y de la PDMT involucrada, y es equivalente para todas las NPs de un mismo sistema. En la Tabla 5.6 se muestra la posición del máximo de la banda plasmónica para cada caso.

Tabla 5.6. Valores de la posición de la banda plasmónica (λmáx) de las NP de Au recubiertas por las PDMTs TB, TF y TP; y del índice de refracción obtenido por elipsometría para las películas sin NPs mostradas en el Capítulo 2.

Sistema	λmáx (nm)	Índice de refracción
Au	518 ± 2	1,00*
TB-Au	603 ± 2	1,65
TF-Au	570 ± 2	1,60
TP-Au	554 ± 2	1,47

*Este valor de índice corresponde a aire.

Como figura en la tabla Tabla 5.6, los máximos de absorción se encontraron en 603; 570 y 554 nm para los sistemas TB-Au, TF-Au y TP-Au, respectivamente. Para determinar inequívocamente el motivo por el cual la coloración cambia, las muestras también fueron caracterizadas por microscopías electrónicas (Figura 5.18).

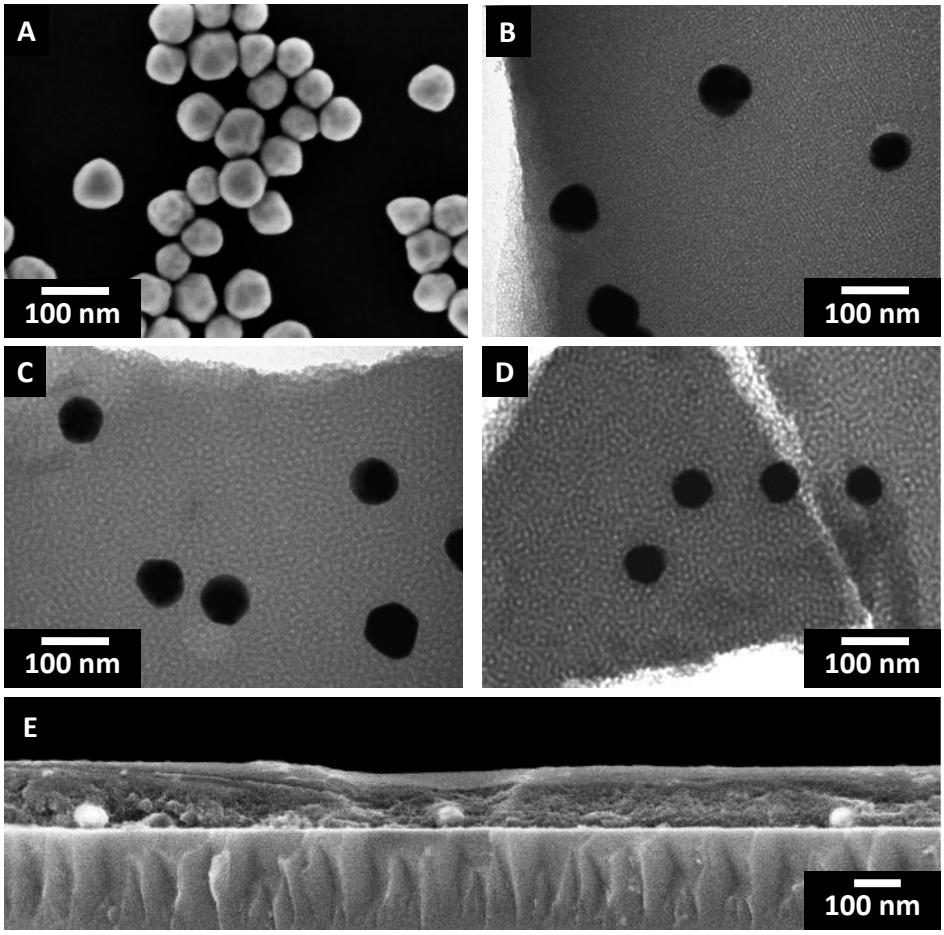


Figura 5.18. (A) Imagen SEM de las NPs de Au utilizadas, sembradas directamente de una suspensión. Imágenes TEM de las NPs recubiertas con PDMTs correspondientes a los sistemas (B) TB-Au, (C) TF-Au y (D) TP-Au. (E) Imagen SEM del perfil de una PDM de TF sobre NPs de Au (depositada sobre Si).

En las imágenes mostradas en la Figura 5.18 se demuestra que tanto el tamaño como la morfología de las NPs de Au no se ven afectadas por su inmovilización en los sustratos de vidrio y su posterior recubrimiento con las PDMTs seguido del tratamiento térmico utilizado, tal como se esperaba en base a resultados previos del grupo.[30; 45] A su vez, se observa que las NPs están distribuidas al azar y que su diámetro es de 66 ± 6 nm.[27] En particular, en la Figura 5.18 E se puede corroborar que las NPs están en contacto con el vidrio y rodeadas por las PDMTs.

En estas imágenes también se observa que los ordenamientos de los poros son compatibles con los presentados previamente para las PDMTs depositadas mediante *dip-coating* sobre vidrio,[45; 65] descriptas en el capítulo 2: $Im\bar{3}m$ para TB y TF, y $Fm\bar{3}m$ para TP contraídas uniaxialmente en la

dirección perpendicular al sustrato. Este ordenamiento no se ve afectado con la presencia de las NPs de Au.

Teniendo presentes los resultados recién mencionados, el desplazamiento del espectro de absorción de las NPs de Au puede explicarse entonces a partir de la dependencia de la posición de la banda plasmónica con el índice de refracción del medio circundante. En este caso, cuanto mayor es el índice de refracción, la banda plasmónica se ubica a mayor longitud de onda.[27]

Con los sistemas compuestos Au@PDMT obtenidos se busca estudiar cómo son afectadas la difusión y la reactividad por el tamaño de poro y por su conectividad. Para ello se utilizaron las NPs que se encontraban debajo de las PDMT como núcleos para el crecimiento de puntas (p). Para que el crecimiento ocurra, los reactivos deben atravesar todo el espesor de las películas y reaccionar sobre la superficie de las NPs. Las tres muestras se caracterizaron por espectroscopía UV-vis (Figura 5.19) y por TEM (Figura 5.21). A modo de control se realizó el mismo proceso de crecimiento de puntas sobre PDMTs en ausencia de las NPs de Au. En este caso no se registró formación de Au metálico dentro de los poros, por lo tanto, el crecimiento de las NPs corresponde a la reducción del precursor sobre la superficie de Au ya presente.

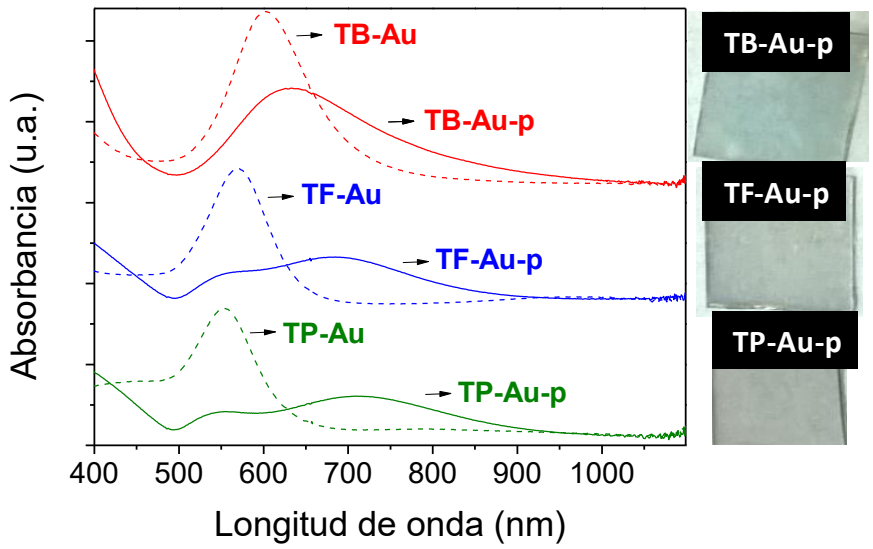


Figura 5.19. Evolución de los espectros UV-vis de las muestras TB-Au, TF-Au y TP-Au luego del crecimiento de puntas (p), y fotografías de los materiales finales. Los espectros están desplazados en el eje de absorbancia para mayor comprensión.

En las fotografías mostradas en la Figura 5.19, se puede apreciar que luego del crecimiento de las puntas las tres muestras presentaron una coloración azulada/grisácea, distinta a su coloración inicial (Figura 5.17). Este cambio se corresponde con los espectros UV-Vis de cada una: antes del crecimiento de puntas los espectros se caracterizaban por una banda plasmónica definida propia de NPs esféricas y, luego del crecimiento de las puntas, se registró la aparición de una nueva banda a mayores longitudes de onda, atribuida a la formación de puntas, sin

perderse la banda original de igual manera que la reportada para películas mesoporosas de TiO_2 y de SiO_2 moldeadas con F127.[30; 44; 46] Esta evolución es indicativa del cambio de morfología de las NPs. Cuanto mayor es la longitud de las puntas, más grande es el desplazamiento de la segunda banda hacia el rojo, por lo que la separación entre las bandas correspondientes al núcleo y a las puntas se incrementa.[47] Puede notarse que esta separación no es tan notoria para TB-Au y que aumenta en el orden TB < TF < TP. Como resultado, los espectros de absorción se componen de una banda ancha comprendida entre 500 nm y 800 nm, consistente con la coloración de los materiales finales.

A modo de ejemplo, en los espectros simulados de la Figura 5.4 se puede apreciar que agregarle una punta a una NP de Au, la banda de la NP original se mantiene en posición e intensidad mientras que una nueva banda aparece a mayor longitud de onda. Cuanto mayor es el largo de esa punta, la posición de esta banda plasmónica adicional se desplaza a mayores longitudes de onda y la intensidad se incrementa.[30]

Las imágenes que pueden obtenerse mediante TEM a partir de escamas de estos sistemas se componen de proyecciones en 2 dimensiones de partículas que ocupan un volumen, de manera que las longitudes que pueden medirse son sólo una aproximación a las reales; en particular, por defecto. Para visualizar esta situación, mediante TEM y SEM se caracterizó a modo de ejemplo el perfil de una muestra de TF-Au-p depositada sobre Si. Las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 5.20.

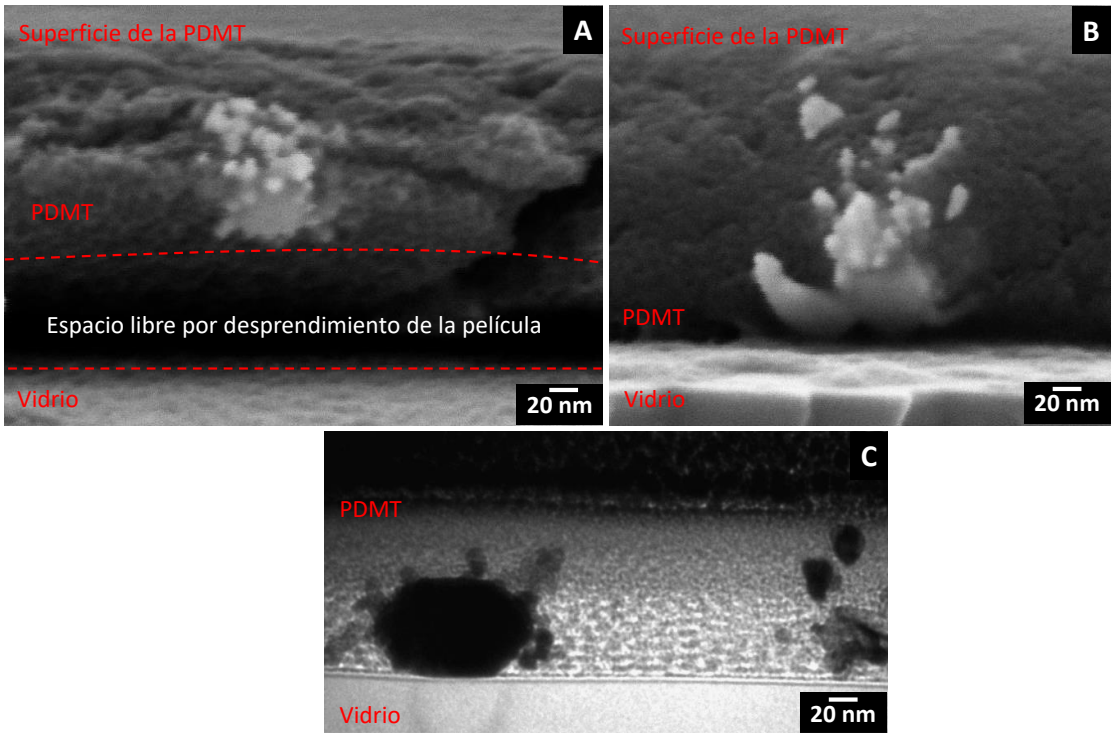


Figura 5.20. (A y B) Imágenes obtenidas por SEM, (C) imagen obtenidas por TEM del perfil de una muestra TF-Au-p depositada sobre Si.

En las figuras presentadas en la Figura 5.20 se pueden identificar las NPs de Au iniciales de simetría esférica y sus ramificaciones luego del crecimiento de las puntas. Se evidencia que el crecimiento de las puntas ocurre en todas las direcciones alrededor de las NPs que están en contacto con los mesoporos, y no así hacia la dirección del sustrato, al igual que lo reportado en bibliografía.[44; 65]

En la Figura 5.21 se encuentran las imágenes obtenidas a partir de escamas de los sistemas TB-Au-p, TF-Au-p y TP-Au-p. En estas imágenes se aprecia el cambio de morfología que sufrieron las NPs luego del proceso de crecimiento de puntas, lo cual permite una mejor interpretación de los espectros UV-vis obtenidos (Figura 5.19).

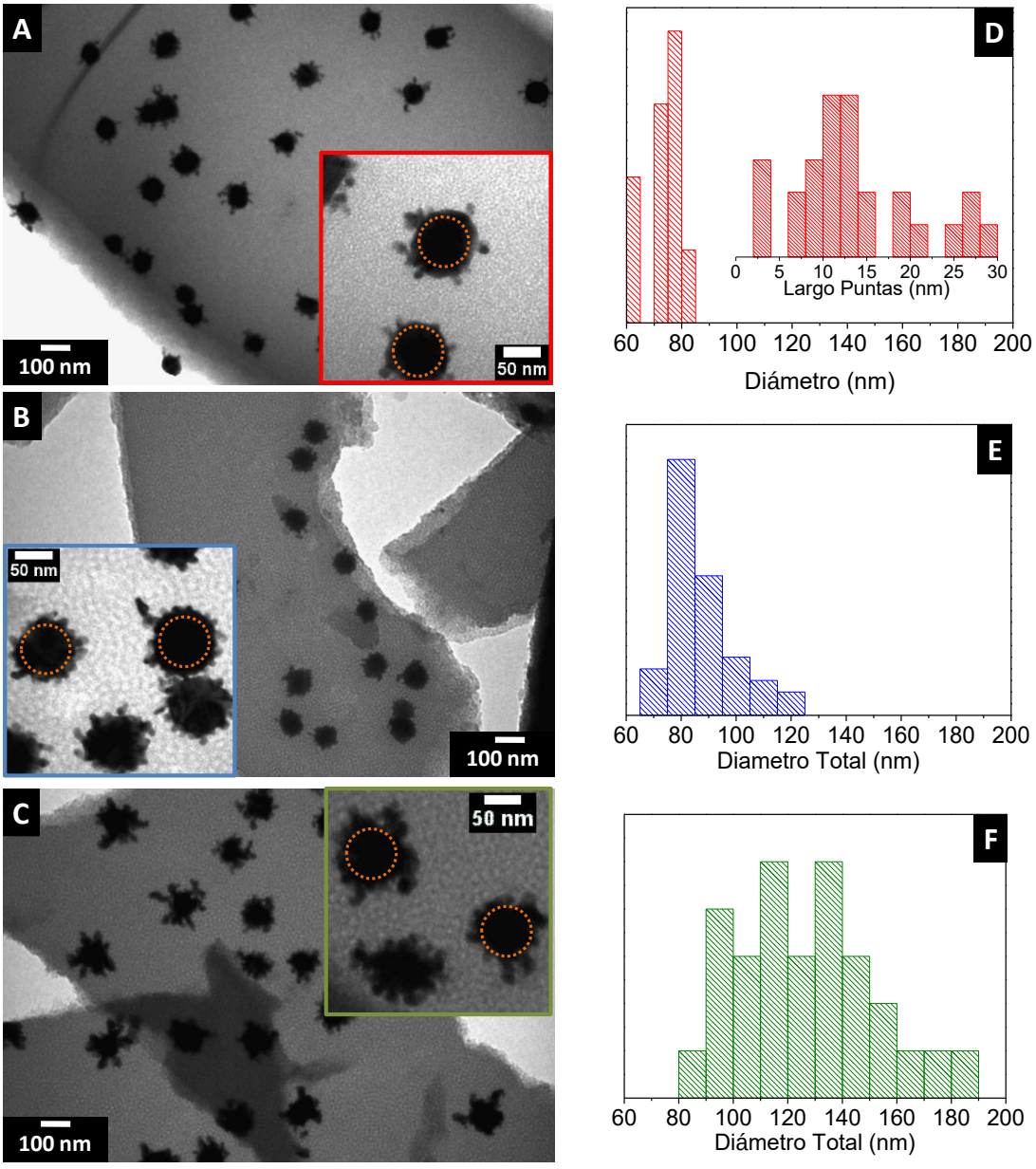


Figura 5.21. Imágenes obtenidas por TEM de los sistemas (A) TB-Au-p, (B) TF-Au-p y (C) TP-Au-p. Histogramas de tamaño de partícula luego del crecimiento de las puntas de los sistemas (D) TB-Au-p, (E) TF-Au-p y (F) TP-Au-p. Los círculos naranjas de líneas punteadas representan 66 nm de diámetro.

En bibliografía se reportaron imágenes obtenidas por TEM de NPs de Au depositadas sobre películas de TiO_2 y de SiO_2 moldeadas con F127 y sometidas al crecimiento de puntas.[30; 44; 46] En las imágenes mostradas en dichos trabajos se identifican las NPs originales y las puntas que crecen desde su superficie. Análogamente, en la Figura 5.21 se muestran las imágenes obtenidas por TEM donde se evidencia el crecimiento de las NPs a través de la estructura porosa circundante para los sistemas porosos TB, TF y TP. Con círculos naranjas de líneas punteadas se representan diámetros de 66 nm para facilitar la percepción del proceso de crecimiento de puntas. Se pudo comprobar que la nucleación y reducción de Au por este método ocurre selectivamente sobre las NP ya presentes debajo de las PDMTs, y no sobre las paredes de TiO_2, lo cual es acorde a lo esperado en base a resultados de bibliografía.[27; 47] Para el caso particular de TB-Au-p, fue posible diferenciar las NPs esféricas originales de las puntas formadas, por lo que se procedió a la medición del largo de las puntas por un lado y del diámetro de las esferas centrales por el otro. De las imágenes, se pudo determinar que el diámetro de las NP para TB-Au-p fue 67 ± 8 nm y la longitud promedio de sus puntas fue 13 ± 7 nm. Con estos valores se comprobó que las NPs iniciales no sufrieron modificaciones en su diámetro y las puntas crecieron desde su superficie. Para TF-Au-p y TP-Au-p, en cambio, no fue posible diferenciar la NP central de las puntas, por lo que se procedió a medir el diámetro total de las partículas finales; los valores obtenidos fueron 87 ± 11 nm para TF-Au-p y 126 ± 27 nm para TP-Au-p. En particular, se puede apreciar un mayor y más ramificado crecimiento de puntas en TP-Au-p, relacionado una mayor accesibilidad de los precursores de Au a la superficie de las NP debida a las dimensiones y al ordenamiento de los poros. Por otro lado, TB-Au-p se destaca por el bajo número y menor longitud de las puntas formadas. La baja accesibilidad de este sistema poroso afecta la cantidad de precursores que difunden hacia las NPs, limitando así su crecimiento. El caso de TF-Au-p presenta un comportamiento intermedio: si bien el número de puntas formadas es mayor que para TB-Au-p, las mismas no son tan largas ni ramificadas como en el caso de TP-Au-p. El crecimiento de puntas sobre un núcleo esférico observado mediante las imágenes TEM y la diferencia en el largo de las puntas obtenidas confirma la interpretación de los espectros UV-vis planteada previamente (Figura 5.19).

En trabajos previos del grupo se realizó un estudio similar utilizando un sistema de SiO_2 moldeado con Brij 58,[30] en el cual se observó que el crecimiento de las NPs a través de la película que las recubre es simétrico y que involucra la disolución local parcial del óxido que las rodea. Estos resultados se atribuyeron a la baja estabilidad química del SiO_2 mesoporoso cuando es expuesto a soluciones acuosas por períodos prolongados.[66] Los resultados obtenidos en esta tesis para el sistema de TB fueron diferentes, pues se registró un crecimiento anisotrópico de puntas definidas sobre la superficie de las NPs que estaba en contacto con los mesoporos. Esta diferencia radica principalmente en la estabilidad química del TiO_2 mesoporoso en comparación con su análogo de SiO_2, incluso en sistema de paredes más finas, tal como se analizó en el Capítulo 4.

5.4 Correlación entre difusión de sondas y crecimiento de NPs de Au.

El estudio de los sistemas compuestos Au@PDMT formó parte del camino que lleva a entender la influencia de las características estructurales de distintas matrices porosas en procesos de difusión y reactividad, complementando así los resultados obtenidos por las otras técnicas utilizadas en esta tesis (voltametría cíclica y espectroscopía de correlación de fluorescencia, presentadas en el Capítulo 4). La incorporación de NPs de Au dentro de las distintas estructuras mostró la relevancia del tamaño de poros y cuellos y su conectividad para los procesos mencionados previamente.

Como se expuso en el Capítulo 4 de esta tesis, mediante FCS se determinó que la difusión de Rodamina B en el plano paralelo al sustrato está fuertemente condicionada por el tamaño de los cuellos, reduciendo su movilidad en 2-3 órdenes de magnitud respecto a la sonda libre. En tanto, mediante VC se evaluó la difusión de moléculas más pequeñas a través del espesor de las PDMTs. En esta dirección de difusión también resultaron fundamentales las dimensiones de los poros y cuellos de cada sistema. Se comprobó, además, la importancia de la carga superficial de la matriz de óxido poroso como así también la de la sonda involucrada. Resumiendo los resultados más relevantes, sistemas con dimensiones reducidas como es el de TB tratado a 200 °C limitan apreciablemente la movilidad de distintas especies químicas.

En el presente capítulo, se comprobó que la formación y crecimiento de NPs de Au también se ve afectada por las dimensiones del sistema. En estas reacciones, se evaluaron dos situaciones: (i) la nucleación y crecimiento de NPs de Au en todo el volumen poroso de la PDMT y (ii) la difusión de un precursor de Au a través del espesor para reaccionar sobre las NPs ubicadas entre el sustrato y la PDMT. Una vez más, el sistema TB se destacó por imponer restricciones en ambos procesos: por un lado, se llegó a incorporar menor cantidad de Au dentro de los poros de estas películas y los tamaños de las NPs finales fueron menores que para los otros dos sistemas; y por otro lado, el crecimiento de puntas sobre NP preexistentes fue notablemente menor. Estos resultados sitúan al sistema TB en un rol de tamiz o de reactor con tamaño limitado que permitirían su utilización como membrana selectiva por tamaño o como molde para la obtención de nuevos materiales con dimensiones controladas en esa escala.

No menos interesante es la comparación entre los dos sistemas de poros más grandes: TF vs. TP. Si bien ambos presentan tamaños suficientemente grandes para un transporte de materia más eficiente, su diferente ordenamiento poroso incide en la accesibilidad que presenta cada uno. Los poros de TP se encuentran formando un empaquetamiento más compacto que en el caso de TF. Es decir, cada uno de sus poros se caracteriza por su cercanía a mayor cantidad de poros vecinos lo que da lugar a una mayor conectividad. Esto sumado a su tamaño de poro levemente mayor al de TF dan lugar a una matriz poco sensible a la carga de la especie química que además permite la incorporación de altas cantidades de Au metálico tal como se observa en la obtención

de mayor carga de Au en la muestra TP-Au-20RS y en la obtención de puntas más largas y ramificadas en la muestra TP-Au-p.

5.5 Evaluación como sustratos SERS

La inmovilización de NPs de Au en matrices mesoporosas es particularmente interesante porque le confiere mayor estabilidad a las NPs aislarlas por completo del medio, y a la vez las modificaciones de la matriz porosa pueden conferirle atractivas cualidades como, por ejemplo, selectividad. Las muestras obtenidas en este capítulo fueron evaluadas por su desempeño como sustratos SERS. Este estudio fue realizado en colaboración con la Lic. Mercedes Zalduendo y la Dra. Emilia B. Halac en el Centro Atómico Constituyentes, CNEA.

5.5.1 Preparación de las muestras

Como sonda modelo se utilizó para-nitrotiofenol (pNTP, pureza 80% Acros-Organics). Este compuesto fue disuelto en buffer salino de fosfato (PBS) 0,5 M de pH = 7,4 preparado a partir de Na_2HPO_4 (Biopack) y NaH_2PO_4 (Merck). En caso de ser necesario se utilizaron soluciones de NaOH (Merck) and HCl (Merck) para ajustar el valor de pH. Para el caso de determinar la mínima concentración que puede detectarse con las muestras sintetizadas en esta tesis, se prepararon soluciones por dilución consecutiva partiendo de una solución madre. En todos los casos, las soluciones de pNTP se prepararon justo antes de ser utilizadas. La concentración de pNTP fue $4 .10^{-4}$ M.

5.5.1.1 Incubación de la sonda en los sistemas Au@PDMTs

Se cortaron fragmentos cuadrados de cada muestra de tamaño 0,5 x 0,5 cm^2 y se sumergieron en 1 ml de la solución de pNTP durante una noche en la heladera. Luego las muestras fueron lavadas con agua milli Q y secadas con aire seco.

5.5.2 Equipamiento

5.5.2.1 Espectroscopía Raman

Las mediciones de espectroscopía Raman se realizaron a temperatura ambiente usando un sistema Raman Horiba LabRAMHR (Horiba Jobin Yvon, GAIANN, CAC, CNEA) equipado con un láser de HeNe de 632,8 nm como fuente de excitación (potencia de salida 12 mW). El láser fue enfocado sobre la muestra usando un microscopio confocal en geometría tipo *backscattering* equipado con un objetivo de magnificación 100x y apertura numérica de 0,9. El punto de láser enfocado en estas condiciones tiene un tamaño de ~ 2 µm de diámetro, por lo tanto, se obtiene

una señal promedio de varias NPs. Para evitar la degradación de la sonda por la alta intensidad de láser, se aplicó un filtro que reduce la intensidad incidente al 0,1 %, de esta manera la potencia que alcanza la muestra es menor a 5 µW.[44] Los espectros fueron registrados en un rango de número de onda entre 100 y 800 cm^{-1} con un detector tipo CCD. Se alcanzó una resolución menor a 1 cm^{-1} con la utilización de un monocromador rejilla de 600 líneas mm^{-1}.

5.5.3 Resultados y discusión

El pNTP fue la sonda modelo utilizada en estas determinaciones ya que presenta alta sección efectiva en Raman, se adsorbe covalentemente a la superficie de Au mediante una unión Au-S y no presenta absorción apreciable en el rango visible del espectro electromagnético.[67]

La cercanía entre la molécula y la NPs genera una señal Raman intensificada producto de la intensificación del campo eléctrico. En la Figura 5.22 se muestra un espectro SERS característico de la especie pNTP unida covalentemente a la superficie de NPs de Au de 66 nm de diámetro situadas debajo de una PDMT.

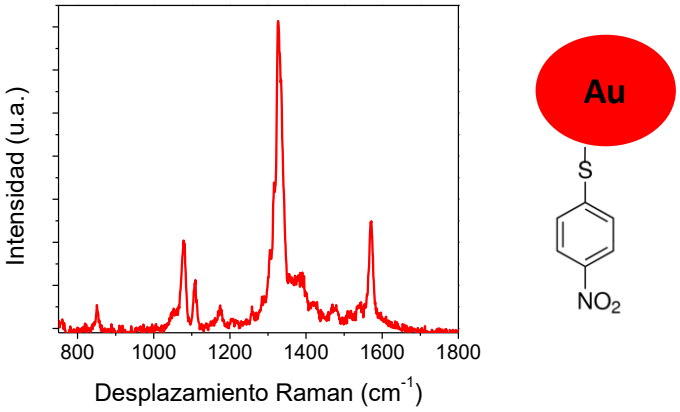


Figura 5.22. Espectro SERS característico de la especie pNTP unida covalentemente a una superficie de NPs de Au (la imagen no está a escala).

En el espectro Raman mostrado en la Figura 5.22 se pueden apreciar las señales correspondientes a las frecuencias de vibración características del pNTP. Entre las más intensas se encuentran: *stretching* C=C (1573 cm^{-1}), *stretching* simétrico NO_2 (1340 cm^{-1}), y modos *bending* CH (1083 y 1110 cm^{-1}).[67]

Los materiales obtenidos en las secciones anteriores son atractivos desde el punto de vista de las aplicaciones SERS debido a que representan un soporte estable para las NPs[51] y permiten incorporar modificaciones, como el crecimiento de puntas, que dan lugar a la amplificación local del campo electromagnético.[44]

Para la planificación de la caracterización como posibles sustratos SERS de las muestras sintetizadas en el presente capítulo, se tuvo en cuenta que la elaboración de sensores SERS requiere el cumplimiento de los siguientes requisitos: (i) que la sonda no se degrade durante la medición, para lo cual se prefiere utilizar un atenuador de la potencia del láser (lo cual baja la sensibilidad) y bajos tiempos de adquisición; (ii) la incubación de los sustratos en condiciones apropiadas para la conservación de la integridad de la sonda (para pNTP las condiciones necesarias fueron baja temperatura, ~5 °C, y al resguardo de la luz)[44]; y (iii) acercamiento máximo de la sonda a la superficie metálica para que ocurra la amplificación de la señal (menos de 10 nm).[10; 35]

A fin de poder comparar entre sí todos los sistemas, se llevó a cabo la incubación durante un período de tiempo suficiente para que se saturen todos los sitios de adsorción sobre Au accesibles.

Como primer caso de interés, se estudió la respuesta SERS de los sistemas TB-Au-xPR, TF-Au-xPR y TP-Au-xPR. Para ello, las muestras fueron incubadas con solución de pNTP de concentración $4 .10^{-4}$ M durante una noche.[68] Pasado este tiempo, las muestras fueron enjuagadas con agua milliQ para retirar las moléculas que no se unieron covalentemente al Au. Posteriormente, se determinó cuál es el menor tiempo de acumulación para la obtención de señal SERS apreciable con cada una de las muestras. Como criterio de señal apreciable se consideraron los casos donde el 90 % de los puntos medidos dieron señal 3 veces mayor al ruido. Se midieron 8 puntos por sustrato.

En general, cuanto mayor es el tiempo de acumulación entonces mayor es la intensidad registrada. No obstante, se debe tener en cuenta que el tiempo de acumulación no debe ser demasiado elevado ya que se degradaría la sonda por el haz incidente. En estudios realizados en la tesis de doctorado de la Lic. M. M. Zalduendo, se determinó que en estas condiciones de trabajo no se observa degradación apreciable de la sonda hasta los 120 s de acumulación para la sonda incubada dentro de películas del sistema TF. En los trabajos encontrados en bibliografía, en general se aplican tiempos menores a 60 s.[44] Es por este motivo que se busca optimizar este tipo de materiales para que el tiempo de acumulación necesario para detectar señal sea mínimo. Esta característica, además, favorece al análisis de múltiples muestras en un menor intervalo de tiempo. En esta tesis se evaluaron los espectros obtenidos con cada sustrato para distintos tiempos de acumulación. Los tiempos mínimos para obtener respuestas apreciables con cada uno se muestran en la Figura 5.23.

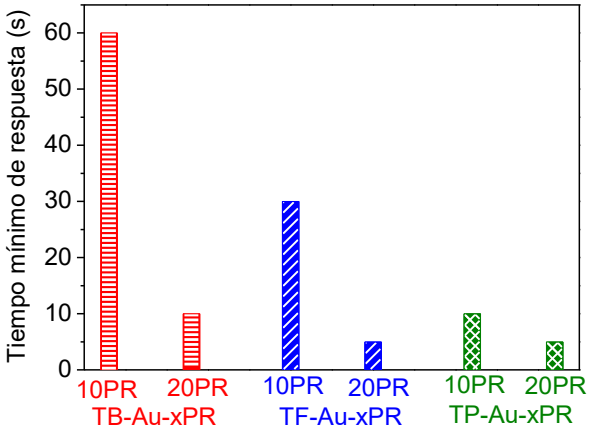


Figura 5.23. Tiempo mínimo de respuesta para la detección de p-NTP a partir de SERS con los sistemas TB-Au-xPR, TF-Au-xPR y TP-Au-xPR para x = 10 y 20.

Los resultados de tiempo mínimo de respuesta mostrados en la Figura 5.23 demuestran que esta propiedad depende del molde de poros utilizado para obtener cada sistema Au@PDMT y, a su vez, de la cantidad de pasos de reducción de oro realizados. Para la menor cantidad de PR analizada, la influencia del tamaño de poros es mucho más marcada. Para explicar las tendencias observadas se debe tener en cuenta: (i) el tamaño promedio de las NPs de Au pues el efecto de amplificación de la señal Raman es mayor cuanto más grandes son las NPs; y (ii) la cantidad de NPs, pues una mayor cantidad se traduce en mayor área disponible donde pueda adsorberse la sonda de interés como así también favorece la obtención de *hot-spots* extrínsecos.[10]

Teniendo en cuenta las características (i) y (ii), se logra comprender que TB-Au-10PR presenta menor sensibilidad (mayor tiempo de respuesta) ya que posee NPs de menor tamaño y una menor cantidad de Au, lo que resulta en total a menor cantidad de sitios donde conseguir la amplificación de la señal. Por otro lado, si bien TF-Au-10PR y TP-Au-10PR condujeron a la obtención de NPs del mismo tamaño, tanto la proporción de Au incorporada como la accesibilidad de cada sistema es diferente. El sistema moldeado con P123 presenta mayor carga de oro como así también mayor accesibilidad, como se demostró por voltametría cíclica. Por lo tanto, su sensibilidad es mayor que la del sistema moldeado con F127.

Al aumentar el número de PR, las diferencias entre las tres PDMTs disminuyeron apreciablemente. En estas condiciones, TB-Au-20PR presenta el mismo tamaño de partícula que TF-Au-10PR y TP-Au-10PR pero menor tiempo de respuesta pues la cantidad de Au es mayor que en esos casos. Es decir, la mayor cantidad de Au en TB-Au-20PR compensa el menor tamaño de partícula alcanzado tanto por haber mayor superficie de Au disponible como por haber mayor cantidad de *hot-spots* extrínsecos por la cercanía entre partículas. En sustratos TF-Au-20PR y TP-Au-20PR, el tamaño medio de NPs de Au es el mismo pero la cantidad total de Au es considerablemente mayor en el segundo. No obstante, mostraron el mismo desempeño para la detección del pNTP. Esto puede atribuirse a que parte de las NPs presentes en TP-Au-20PR no son accesibles a la sonda debido a la obstrucción de la mesoporosidad por el resto de las NPs presentes.[50; 69]

En conclusión, a la hora de minimizar el tiempo de respuesta se debe tener en cuenta tanto el tamaño como la cantidad de NPs sintetizadas y la posibilidad de la disminución de la accesibilidad de las plataformas obtenidas.

Otros sistemas de interés fueron las NPs inmovilizadas en vidrio recubiertas con PDMTs. En este caso, se estudió el efecto del crecimiento de puntas sobre las NPs en la respuesta SERS. En base a lo reportado en bibliografía, la incorporación de puntas da lugar a una mayor amplificación de la señal Raman ya que en ellas hay mayor concentración del campo electromagnético.[9; 35; 70] En la Figura 5.24 se exhibe un esquema comparativo de los espectros Raman y SERS que se obtendrían en 3 escenarios distintos aplicando las mismas condiciones de medición: utilizando una PDMT vacía, una PDMT recubriendo NPs de Au, y una PDMT recubriendo NPs de Au sobre las cuales se crecieron puntas de Au.

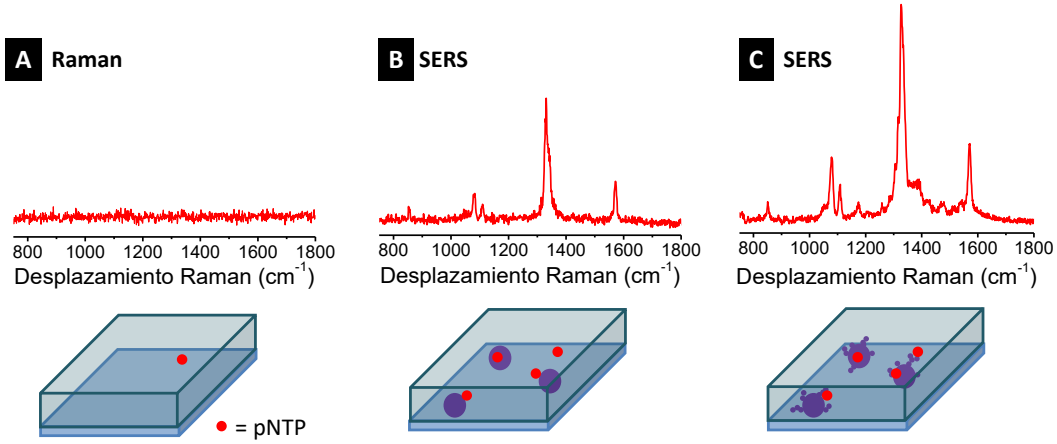


Figura 5.24. Esquema comparativo cualitativo de sensado de pNTP mediante espectroscopía Raman sobre diferentes materiales: (A) PDMT, (B) NPs de Au debajo de PDMT y (C) NPs de Au debajo de PDMTs con puntas de Au.

Al estudiar la respuesta SERS de las NPs de 66 nm recubiertas por las PDMT (situación equivalente a la Figura 5.24 B), se obtuvieron los espectros SERS mostrados en la Figura 5.25.

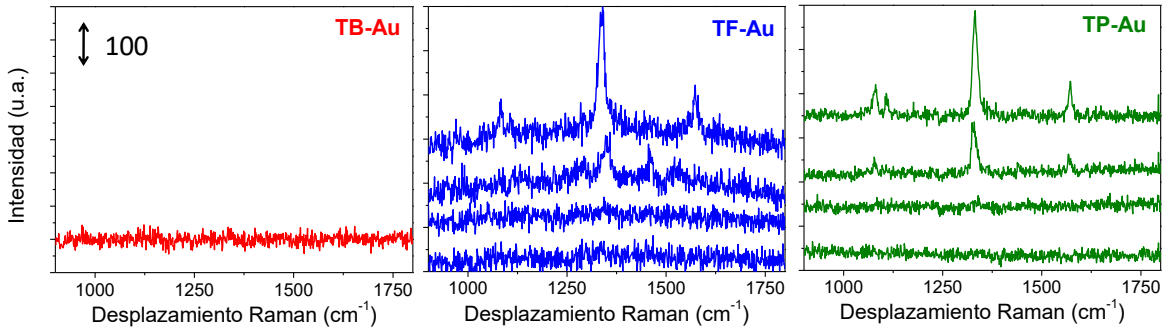


Figura 5.25. Espectros SERS adquiridos en distintos puntos de las muestras TB-Au, TF-Au y TP-Au incubados con pNTP 4 $.10^{-4}$ M durante una noche. Los espectros fueron adquiridos integrando durante 120 s. Los gráficos están desplazados en el eje Intensidad para mayor claridad. Los tres gráficos tienen la misma escala.

Como se observa en los espectros de la Figura 5.25, fue posible registrar las señales SERS del pNTP utilizando las muestras TF-Au y TP-Au como sensores, en algunos puntos de las muestras y adquiriendo durante 120 s. Con la muestra TB-Au, en cambio, no se identificaron señales de la molécula de interés en dichas condiciones. Si bien las NPs de estos sistemas son un orden de magnitud más grandes que las de los sistemas del tipo Au-xRS, en cantidad son mucho menos pues su obtención apunta a NPs aisladas a fin de entender el efecto de *hot-spots* intrínsecos (al crecerle puntas) por sobre los extrínsecos. De todas formas, los espectros SERS obtenidos describen la falta de homogeneidad en TF-Au y TP-Au a lo largo de las muestras, dando lugar a señales de diferente intensidad. La variación de respuesta punto a punto se interpreta como la presencia de *hot-spots* extrínsecos generados por partículas cercanas entre así que se encuentran distribuidos al azar, a pesar de la intención de inmovilizar partículas aisladas en términos de plasmónica.

El crecimiento de puntas (situación equivalente a la Figura 5.24 B) da lugar a estructuras metálicas donde el campo electromagnético está concentrado en las puntas lo que amplifica aún más la señal SERS de la molécula a detectar.[9; 35; 70] Los espectros SERS obtenidos con las muestras que contenían puntas de Au se reúnen en la Figura 5.26.

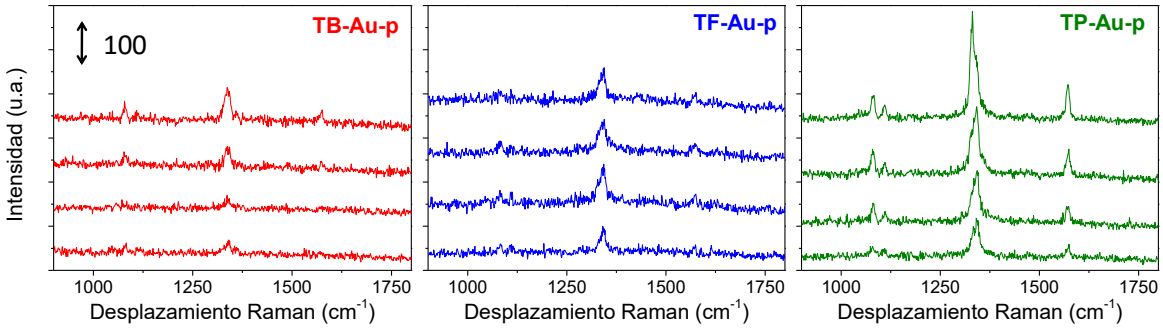


Figura 5.26. Espectros SERS adquiridos en distintos puntos de las muestras TB-Au-p, TF-Au-p y TP-Au-p incubados con pNTP 4 .10^{-4} M durante una noche. Los espectros fueron adquiridos integrando durante 10 s. Los gráficos están desplazados en el eje Intensidad para mayor claridad. Los tres gráficos tienen la misma escala, igual para la de la **Figura 5.25**.

A diferencia de los casos de las muestras sin puntas, en todos los espectros SERS obtenidos utilizando las muestras con puntas de Au (Figura 5.26) se distingue la presencia del pNTP con sólo 10 s de acumulación en la totalidad de las zonas de las analizadas para cada sustrato. Es decir, la incorporación de puntas de Au incrementó notablemente la sensibilidad de estas muestras como sensores SERS. Esta mejora se atribuye a la presencia de *hot-spots* intrínsecos generados por las puntas.[8; 10; 44] No obstante, la falta de homogeneidad sigue estando presente, aunque en menor medida, una respuesta equivalente a la obtenida anteriormente para el caso de muestras similares a TF-Au-p.[44]

La mayor sensibilidad exhibida por los sustratos que contienen NPs de Au con puntas es particularmente atractiva para la detección de trazas de contaminantes en agua y para estudios que involucren la detección de moléculas únicas.[71] Para tales aplicaciones, es fundamental conocer el límite de detección que caracteriza a este tipo de sensores. En esta tesis se realizaron ensayos preliminares con distintas concentraciones de pNTP con las cuales se incubaron los diferentes sistemas sintetizados. El criterio utilizado para determinar si se obtiene respuesta del sensor a cierta concentración consistió en que la detección de señal fuera tres veces mayor al ruido en el 90% o más de todos los puntos medidos. Los primeros resultados obtenidos mostraron los valores mostrados en la Tabla 5.7 para dos tiempos de adquisición (10 y 60 segundos).

Tabla 5.7. Mínima concentración detectada de la sonda pNTP para los sistemas TX-Au-p (X = B, F o P) en función del tiempo de acumulación.

Sistema	Mínima concentración detectada (M)	
	10 s	60 s
TB-Au-p	6 .10^{-6}	6 .10^{-7}
TF-Au-p	6 .10^{-10}	1 .10^{-11}
TP-Au-p	2 .10^{-8}	4 .10^{-10}

Los ensayos llevados a cabo en esta tesis son una primera aproximación de la mínima concentración de la sonda pNTP que puede detectarse con los sistemas aquí presentados. Aun así, los valores obtenidos dan valiosa información a favor de la utilización de este tipo de muestras como sensores en condiciones de baja concentración de especies químicas. Si bien TB-Au-p es menos sensible que los otros dos sistemas, tiene potencialidad como plataforma para el caso de necesitarse un filtrado por exclusión de tamaño más limitado.

5.6 Conclusiones

La metodología utilizada en esta tesis para la obtención de materiales compuestos Au@PDMT permitió conservar las propiedades intrínsecas de cada componente por separado. Así, las NPs de Au se caracterizaron por sus bandas plasmónicas y efecto SERS; y las PDMTs mantuvieron sus tamaños y ordenamientos de poros, como también su accesibilidad característica. Estas observaciones habían sido reportadas previamente para sistemas similares moldeados con F127, pero constituyen el primer ejemplo sobre la inclusión de NPs de Au en PDMTs moldeadas con Brij 58 y P123 y su evaluación como sustratos SERS.

Los tres sistemas estudiados en este capítulo, TB, TF y TP, tratados a 200 °C, permitieron en menor o mayor medida el ingreso de precursores de Au y su reducción para la formación de NPs. Los materiales compuestos Au@PDMTs resultantes, por lo tanto, difirieron en sus propiedades finales.

Las pequeñas dimensiones de poros y cuellos presentados por el sistema TB generaron efectos de confinamiento que limitaron el ingreso, difusión y acumulación de reactivos. Como consecuencia, tanto la cantidad de Au metálico formado como sus dimensiones estuvieron restringidos. A su vez, esto repercutió directamente en una menor sensibilidad como sensor SERS. Sin embargo, la utilización de este tipo de películas adquiere más valor a la hora de diseñar sensores que requieren el filtrado selectivo de moléculas pequeñas.

Las películas de TP resultaron ser las más accesibles para todas las especies químicas utilizadas. Esta cualidad dio lugar a la formación de una alta densidad de NPs de Au y a la obtención de puntas largas y ramificadas, que derivaron en una alta sensibilidad como sensores basados en SERS.

El sistema TF, en cambio, presentó un comportamiento intermedio entre TB y TP. Respecto de TB, por su mayor tamaño de poros permitió el ingreso y acumulación de iones generando NPs de Au de mayor tamaño y mayor número de puntas. Como su ordenamiento poroso es menos accesible que el de TP, generó la formación de menor cantidad de NPs y la formación de puntas más cortas y menos ramificadas.

El estudio mostrado en este capítulo permitió complementar y reforzar los resultados presentados en el Capítulo 4 sobre el transporte de distintas moléculas dentro de las redes

porosas. Así se concluye que tanto el tamaño de poros como su ordenamiento resultan relevantes sobre el transporte de especies químicas y sobre las reacciones que se llevan a cabo dentro de las PDM. Los resultados obtenidos permiten comprender las características, ventajas y limitaciones de cada uno de los sistemas estudiados para ser aplicados en la construcción de dispositivos basados en detección SERS.

5.7 Bibliografía

1. Link, S.; El-Sayed, M. A., Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999,** *103* (40), 8410-8426.

2. Mulvaney, P., Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles. *Langmuir* **1996,** *12* (3), 788-800.

3. Underwood, S.; Mulvaney, P., Effect of the Solution Refractive Index on the Color of Gold Colloids. *Langmuir* **1994,** *10* (10), 3427-3430.

4. Ung, T.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P., Optical Properties of Thin Films of Au@SiO_2 Particles. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001,** *105* (17), 3441-3452.

5. Liz-Marzán, L. M., Nanometals: formation and color. *Mater. Today* **2004,** (February), 26 - 31.

6. Faraday, M., X. The Bakerian Lecture. —Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857,** *147*, 145-181.

7. www.thebritishmuseum.ac.uk/science/text/lycurgus/sr-lycurgus-p1-t.html.

8. Sepúlveda, B.; Angelomé, P. C.; Lechuga, L. M.; Liz-Marzán, L. M., LSPR-based nanobiosensors. *Nano Today* **2009,** *4*, 244 - 251.

9. Guerrero-Martínez, A.; Barbosa, S.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M., Nanostars shine bright for you: Colloidal synthesis, properties and applications of branched metallic nanoparticles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011,** *16* (2), 118-127.

10. Reguera, J.; Langer, J.; Jimenez de Aberasturi, D.; Liz-Marzan, L. M., Anisotropic metal nanoparticles for surface enhanced Raman scattering. *Chem. Soc. Rev.* **2017,** *46* (13), 3866-3885.

11. Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J., A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951,** *11*, 55-75.

12. Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P., Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications. *Coord. Chem. Rev.* **2005,** *249* (17-18), 1870-1901.

13. Grzelczak, M.; Pérez Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz Marzán, L. M., Shape control in gold nanoparticle synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2008,** *37*, 1783-1791.

14. Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E., Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angewandte Chemie International Edition* **2009,** *48* (1), 60-103.

15. Tripp, R. A.; Dluhy, R. A.; Zhao, Y., Novel nanostructures for SERS biosensing. *NanoToday* **2008,** *3*, 31-37.

16. Collin, R. E., Field Theory of Guided Waves. *Wiley* **1990,** *2nd Edition*.

17. Barnes, W. L.; Dereux, A.; Ebbesen, T. W., Surface plasmon subwavelength optics. *Nature* **2003,** *424*, 824.

18. Kreibig, U.; Vollmer, M., *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer: 1995.

19. Xia, Y.; Halas, N. J., Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures. *MRS Bull.* **2011,** *30* (5), 338-348.

20. Henglein, A., Physicochemical properties of small metal particles in solution: "microelectrode" reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition. *The Journal of Physical Chemistry* **1993,** *97* (21), 5457-5471.

21. Liz-Marzán, L. M., Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles. *Langmuir* **2006,** *22* (1), 32-41.

22. Mie, G., Beiträge zur Öptik trüber Medien, speziell Kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **1908,** *25*.

23. Bohren, C. F.; Huffman, D. R., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley -Interscience: New York, 1983.

24. Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M., Rational Material Design Using Au Core-Shell Nanocrystals. *Colloid Chemistry I. Topics in Current Chemistry* **2003,** *226*.

25. Myroshnychenko, V.; Rodríguez-Fernández, J.; Pastoriza-Santos, I.; Funston, A. M.; Novo, C.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M.; García de Abajo, F. J., Modelling the optical response of gold nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **2008,** *37* (9), 1792-1805.

26. Maier, S. A., Plasmonics: Fundamentals and Applications. *Springer* **2007**.

27. Angelomé, P. C.; Liz-Marzán, L. M., Monitoring Solvent Evaporation from Thin Films by Localized Surface Plasmon Resonance Shifts. *J. Phys. Chem. C* **2010,** *114* (43), 18379-18383.

28. Piella, J.; Bastús, N. G.; Puntes, V., Size-Controlled Synthesis of Sub-10-nanometer Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles and Related Optical Properties. *Chemistry of Materials* **2016,** *28* (4), 1066-1075.

29. Ghosh, S. K.; Pal, T., Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications. *Chem. Rev.* **2007,** *107* (11), 4797-4862.

30. Angelomé, P. C.; Pastoriza-Santos, I.; Pérez Juste, J.; Rodríguez-González, B.; Zelcer, A.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Liz Marzán, L. M., Growth and Branching of Gold Nanoparticles Through Mesoporous Silica Thin Films. *Nanoscale* **2012,** *4*, 931-939.

31. Senthil Kumar, P.; Pastoriza-Santos, I.; Rodríguez-González, B.; García de Abajo, F. J.; Liz-Marzán, L. M., High-yield synthesis and optical response of gold nanostars. *Nanotechnology* **2008,** *19* (1), 015606.

32. Raman, C. V., The colour of the sea. *Nature* **1921,** *108*.

33. Raman, C. V.; Krishnan, K. S., A new type of secondary radiation. *Nature 121*, 501-502.

34. Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. J., Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem. Phys. Lett.* **1974,** *26* (2), 163-166.

35. Le Ru, E. C.; Blackie, E.; Meyer, M.; Etchegoin, P. G., Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007,** *111* (37), 13794-13803.

36. Natan, M. J., Concluding Remarks Surface enhanced Raman scattering. *Faraday Discuss.* **2006,** *132* (0), 321-328.

37. Lindquist, N. C.; Nagpal, P.; McPeak, K. M.; Norris, D. J.; Oh, S. H., Engineering metallic nanostructures for plasmonics and nanophotonics. *Rep. Prog. Phys.* **2012,** *75* (3), 036501.

38. Griffith Freeman, R.; Grabar, K. C.; Allison, K. J.; Bright, R. M.; Davis, J. A.; Guthrie, A. P.; Hommer, M. B.; Jackson, M. A.; Smith, P. C.; Walter, D. G.; Natan, M. J., Self-Assembled Metal Colloid Monolayers: An Approach to SERS Substrates. *Science* **1195,** *267* (5204), 1629-1632.

39. Alvarez-Puebla, R. A.; Liz-Marzan, L. M., Environmental applications of plasmon assisted Raman scattering. *Energy & Environmental Science* **2010,** *3* (8), 1011-1017.

40. Ko, H.; Singamaneni, S.; Tsukruk, V. V., Nanostructured Surfaces and Assemblies as SERS Media. *Small* **2008,** *4* (10), 1576-1599.

41. Fan, M.; Andrade, G. F. S.; Brolo, A. G., A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry. *Anal. Chim. Acta* **2011,** *693* (1), 7-25.

42. Angelomé, P. C.; Fuertes, M. C., Metal Nanoparticles-Mesoporous Oxide Nanocomposite Thin Films. In *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, Klein, L.; Aparicio, M.; Jitianu, A., Eds. Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 1-27.

43. Angelomé, P. C.; Liz-Marzán, L. M., Synthesis and applications of mesoporous nanocomposites containing metal nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2014,** *70* (2), 180-190.

44. Zalduendo, M. M.; Langer, J.; Giner Casares, J. J.; Halac, E. B.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Liz-Marzán, L. M.; Angelomé, P. C., Au Nanoparticles - Mesoporous TiO_2 Thin Film Composites as SERS Sensors: A Systematic Performance Analysis. *J. Phys. Chem. C* **2018,** *Aceptado*.

45. López-Puente, V.; Abalde-Cela, S.; Angelomé, P. C.; Alvarez-Puebla, R. A.; Liz-Marzán, L. M., Plasmonic Mesoporous Composites as Molecular Sieves for SERS Detection. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013,** *4* (16), 2715-2720.

46. López Puente, V., Design of nanocomposites with applications in SERS based biodetection. *Tesis Doctoral, Universidad de Vigo, España* **2015**.

47. López-Puente, V.; Angelomé, P. C.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Liz-Marzán, L. M., Selective SERS Sensing Modulated by Functionalized Mesoporous Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015,** *7* (46), 25633-25640.

48. Bodelon, G.; Montes-Garcia, V.; Lopez-Puente, V.; Hill, E. H.; Hamon, C.; Sanz-Ortiz, M. N.; Rodal-Cedeira, S.; Costas, C.; Celiksoy, S.; Perez-Juste, I.; Scarabelli, L.; La Porta, A.; Perez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzan, L. M., Detection and imaging of quorum sensing in Pseudomonas aeruginosa biofilm communities by surface-enhanced resonance Raman scattering. *Nat. Mater.* **2016,** *15* (11), 1203-1211.

49. Malfatti, L.; Falcaro, P.; Marmiroli, B.; Amenitsch, H.; Piccinini, M.; Falqui, A.; Innocenzi, P., Nanocomposite mesoporous ordered films for lab-on-chip intrinsic surface enhanced Raman scattering detection. *Nanoscale* **2011,** *3* (9), 3760-6.

50. Martínez, E. D., Películas delgadas nano-compuestas (nanopartícula metálica/matríz mesoporosa) con aplicaciones en espectroscopía raman amplificada por superficies. *Tesis Doctoral, UNSAM* **2013**.

51. Wolosiuk, A.; Tognalli, N. G.; Martínez, E. D.; Granada, M.; Fuertes, M. C.; Troiani, H.; Bilmes, S. A.; Fainstein, A.; Soler-Illia, G. J. A. A., Silver Nanoparticle-Mesoporous Oxide Nanocomposite Thin Films: A Platform for Spatially Homogeneous SERS-Active Substrates with Enhanced Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014,** *6* (7), 5263-5272.

52. Sánchez, V. M.; Martínez, E. D.; Martínez Ricci, M. L.; Troiani, H.; Soler-Illia, G. J. A. A., Optical Properties of Au Nanoparticles Included in Mesoporous TiO_2 Thin Films: A Dual Experimental and Modeling Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013,** *117* (14), 7246-7259.

53. Bronstein, L. M., Nanoparticles Made in Mesoporous Solids. In *Colloid Chemistry I*, Antonietti, M., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2003; pp 55-89.

54. Moreau, F.; Bond, G. C.; Taylor, A. O., Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: control of pH during preparation with various gold contents. *J. Catal.* **2005,** *231*, 105-114.

55. Kleiman, A.; Lamas, D. G.; Craievich, A. F.; Márquez, A., X-Ray Reflectivity Analysis of Titanium Dioxide Thin Films Grown by Cathodic Arc Deposition. *Journal of Nanoscienceand Nanotechnology* **2013,** *13*, 1-8.

56. Sanchez, C.; Boissière, C.; Grosso, D.; Laberty, C.; Nicole, L., Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity. *Chem. Mater.* **2008,** *20*, 682-737.

57. González Solveyra, E.; De La Llave, E.; Molinero, V.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Scherlis, D. A., Structure, dynamics, and phase behavior of water in TiO_2 nanopores. *J. Phys. Chem. C* **2013,** *117* (7), 3330-3342.

58. González Solveyra, E., Efectos de nanoconfinamiento de agua en óxidos mesoporosos: de la simulación molecular al diseño y la síntesis de materiales. *Tesis Doctoral, UBA* **2014**.

59. Martínez, E. D.; Boissière, C.; Grosso, D.; Sanchez, C.; Troiani, H.; Soler-Illia, G. J. A. A., Confinement-Induced Growth of Au Nanoparticles Entrapped in Mesoporous TiO_2 Thin Films Evidenced by in Situ Thermo-Ellipsometry. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014,** *118* (24), 13137-13151.

60. Gunnarsson, L.; Rindzevicius, T.; Prikulis, J.; Kasemo, B.; Kall, M.; Zou, S. L.; Schatz, G. C., Confined plasmons in nanofabricated single silver particle pairs: Experimental observations of strong interparticle interactions. *J. Phys. Chem. B* **2005,** *109* (3), 1079-1087.

61. Halas, N. J.; Lal, S.; Chang, W.-S.; Link, S.; Nordlander, P., Plasmons in Strongly Coupled Metallic Nanostructures. *Chem. Rev.* **2011,** *111* (6), 3913-3961.

62. Fuertes, M. C.; Marchena, M.; Marchi, M. C.; Wolosiuk, A.; Soler-Illia, G. J. A. A., Controlled Deposition of Silver Nanoparticles in Mesoporous Single- or Multilayer Thin Films:

From Tuned Pore Filling to Selective Spatial Location of Nanometric Objects. *Small* **2009,** *5* (2), 272-280.

63. Violi, I. L., Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos nanocristalinos con aplicaciones en dispositivos fotovoltáicos y catálisis. *Tesis Doctoral, UBA* **2015**.

64. Bastús, N. G.; Comenge, J.; Puntes, V., Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening. *Langmuir* **2011,** *27* (17), 11098-11105.

65. Rodríguez-Fernández, D.; Angelomé, P. C.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Liz-Marzán, L. M. C., Multilayered Materials Comprising Mesoporous Thin Films and Metal Nanoparticles. *Particle & Particle Systems Characterization* **2017,** *34* (5), 1600428.

66. Bass, J. D.; Grosso, D.; Boissière, C.; Belamie, E.; Coradin, T.; Sanchez, C., Stability of Mesoporous Oxide and Mixed Metal Oxide Materials under Biologically Relevant Conditions. *Chemistry of Materials* **2007,** *19* (17), 4349-4356.

67. Skadtchenko, B. O.; Aroca, R., Surface-enhanced raman scattering of p-nitrothiophenol molecular vibrations of its silver salt and the surface complex formed on silver islands and colloids. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **2001,** *57A* (5), 1009-1016.

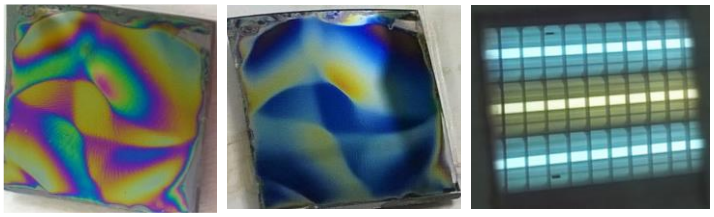
68. Novara, C.; Dalla Marta, S.; Virga, A.; Lamberti, A.; Angelini, A.; Chiadò, A.; Rivolo, P.; Geobaldo, F.; Sergo, V.; Bonifacio, A.; Giorgis, F., SERS-Active Ag Nanoparticles on Porous Silicon and PDMS Substrates: A Comparative Study of Uniformity and Raman Efficiency. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016,** *120* (30), 16946-16953.

69. Coneo Rodríguez, R.; Bruno, M. M.; Angelomé, P. C., Au nanoparticles embedded in mesoporous ZrO_2 films: Multifunctional materials for electrochemical detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018,** *254*, 603-612.

70. Aldeanueva Potel, P.; Carbo-Argibay, E.; Pazos-Perez, N.; Barbosa, S.; Pastoriza-Santos, I.; Alvarez-Puebla, R.; Liz-Marzán, L., *Spiked Gold Beads as Substrates for Single-Particle SERS*. 2012; Vol. 13, p 2561-5.

71. Kneipp, J.; Kneipp, H.; Kneipp, K., SERS--a single-molecule and nanoscale tool for bioanalytics. *Chemical Society reviews* **2008,** *37* (5), 1052-60.

CAPÍTULO 6. Conclusiones generales y perspectivas



En esta tesis se apuntó a comprender las relaciones entre las propiedades estructurales de películas delgadas mesoporosas de TiO_2 con los fenómenos de transporte y reactividad de especies moleculares o nanoscópicas dentro de los mesoporos. Se trabajó con sistemas ya reportados cuyos poros fueron moldeados por los surfactantes Brij 58, F127 y P123,[1-2] realizándose un estudio detallado de la caracterización química y estructural de los mismos, complementando y ampliando la información encontrada en bibliografía. Con el conocimiento integral generado se logró tejer una base sólida a partir de la cual realizar una interpretación acertada sobre los estudios del transporte y la reactividad dentro de diferentes medios confinados, y su dependencia con las características de la arquitectura mesoporosa.

La selección de los tres sistemas (TF, TB y TP) permitió trabajar con dos estructuras porosas diferentes: cúbica centrada en el cuerpo $Im\bar{3}m$ con su plano (110) paralelo a la superficie del sustrato (sistemas TB y TF), y cúbica centrada en las caras $Fm\bar{3}m$ con su plano (111) paralelo al sustrato (sistema TP). Ambas estructuras mostraron contracción uniaxial creciente en la dirección perpendicular al sustrato a medida que transcurrieron las distintas etapas del procesamiento y tratamiento térmico de las películas. Mediante SAXS-2D y elipsometría se demostró que la contracción macroscópica se refleja a nivel microscópico, es decir que la disminución de la distancia entre planos de poros paralelos al sustrato ocurre de manera homogénea en todo el espesor. Además, los poros de estos sistemas presentaron diámetros de entre 3 y 8 nm; y los cuellos que los conectan, de entre 1,8 y 5 nm, variando de un sistema a otro en el orden TB < TF < TP. Para ambos parámetros, se verificó además un comportamiento creciente al aumentar la temperatura, siendo este efecto más acentuado para el tamaño de los cuellos.

Las pequeñas dimensiones de los poros y cuellos del sistema TB son atractivas para el estudio de transporte de masa y reacciones en condiciones de nanoconfinamiento. No obstante, la caracterización estructural de este sistema era acotada en bibliografía al comienzo de esta tesis. Por este motivo, se realizó por primera vez una caracterización integral del mismo. Estos estudios mostraron similitudes y diferencias respecto a lo reportado para el sistema con igual estructura porosa pero mayor tamaño de poros (TF). En esta comparación resultó destacable la

similitud de sus comportamientos estructurales. Como se mencionó previamente, ambos sistemas presentan estructura porosa cúbica $Im\bar{3}m$ con el mismo grado de contracción uniaxial para cada temperatura. Además, las isotermas de adsorción-desorción de agua de estos sistemas presentaron ciclos de histéresis que evolucionan de tipo H2 a H1 cuando el sustrato es vidrio, pero no así cuando el sustrato es silicio, siendo la cristalización diferencial la explicación más plausible.[3-4] Por otro lado, para cada sustrato, la cristalización ocurre a partir de las mismas temperaturas para TB que para TF. Este resultado indica que el mecanismo de formación de cristales de anatasa no está afectado por el confinamiento impuesto por el espesor de la pared de TB, ya que el crecimiento del cristal puede ocurrir en la dirección de los canales generados por la contracción de la película. Resulta interesante entonces proponer, como continuación de este trabajo, la realización de estudios de cristalinidad más precisos que permitan determinar la textura cristalina de la PDMTs y la anisotropía de los cristales formados. Por otro lado, sería interesante realizar un estudio comparativo de fotocatálisis entre los sistemas TF y TB que permita analizar no sólo el efecto de la pared de TiO_2, sino la accesibilidad a través de los poros.

Una vez culminada la detallada caracterización estructural de los sistemas, se utilizaron las técnicas de voltametría cíclica (VC) y espectroscopía de correlación de fluorescencia (FCS) para estudiar el transporte de moléculas a través de los mesoporos. A diferencia de los estudios estructurales, la accesibilidad resultó fuertemente dependiente del tamaño de los poros y cuellos, ya sea por exclusión por tamaño como por interacciones electrostáticas.

Las determinaciones realizadas mediante VC permitieron resaltar la importancia del tamaño y de la distribución espacial de las áreas activas (conductoras) de un electrodo parcialmente bloqueado por un material aislante. Cuando las dimensiones de éstas se encuentran en el rango de escala de los nm a µm, tanto la intensidad como la forma de los voltagramas que se obtienen dependen fuertemente de la geometría del área activa expuesta. Es por ello que para interpretar los resultados obtenidos se utilizó el modelo de electrodos parcialmente bloqueados de Matsuda.[5-6] La aplicación de este modelo permitió abordar de manera más profunda el estudio del transporte de moléculas a través de PDMTs desde una perspectiva distinta a la aplicada en la literatura, y en otros trabajos del grupo.[7-8] A partir de este abordaje se planteó que una PDMT está compuesta por zonas activas (conjuntos de poros desde los cuales es posible acceder al sustrato) y zonas inactivas (conjuntos de poros desde los cuales esto no es posible). A partir de la aplicación de este modelo fue posible interpretar los resultados obtenidos tanto con Ferrocenometanol como con $Fe(CN)_6^{3-}$ y asociarlos a las propiedades estructurales de cada sistema. En particular, la presencia de repulsión electrostática entre el anión $Fe(CN)_6^{3-}$ y las paredes del óxido se interpretó como la disminución del tamaño efectivo de cuellos y, por lo tanto, en una mayor proporción de zonas inactivas. Este comportamiento se observó en los tres sistemas estudiados, resultando similar en los sistemas TF y TP, y mucho más marcado en las películas de TB por su reducido tamaño de cuellos. Tanto para PDMTs tratadas a 350 °C como para aquellas tratadas a 400 °C no se registraron diferencias apreciables entre TF y TP para

ambas sondas, concluyéndose que la estructura porosa no es determinante en el transporte éstas para las dimensiones de poros y cuellos involucradas. Sin embargo, en un trabajo futuro se espera poder completar el estudio para conocer la influencia de la misma comparando las películas TF200 y TP200, donde las dimensiones porosas son menores.

La interacción de la sonda positiva $Ru(NH_3)_6^{3+}$ con las matrices porosas de TiO_2, en tanto, es más compleja y no pudo ser analizada mediante el modelo de Matsuda. Esta sonda interactúa atractivamente con las paredes de TiO_2, dando lugar a diferentes caminos de transporte de electrones. Como consecuencia, cuando los cuellos y poros son lo suficientemente grandes y están bien comunicados entre sí, se obtiene la señal correspondiente a la sonda adsorbida en superficie junto con la señal de la sonda libre. A medida que la conectividad está más restringida, la sonda adsorbida ocupa gran parte del espacio disponible y no permite la difusión de la sonda libre a través de los poros, como se observó para TF200. Cuando la restricción es aún mayor, no se registra ninguna de las dos especies como en el caso de TB200 ya que la sonda se adsorbe espaciadamente y no logra conectar la superficie de la película con el ITO.

Por su parte, la técnica FCS permitió concluir que el tamaño de cuello fue el parámetro más importante en el transporte. Su efecto se vio reforzado en el caso de la menor fuerza iónica ensayada, ya que la difusión de la Rodamina B se vio retrasada por interacciones atractivas con las paredes del TiO_2.

Los diferentes comportamientos de transporte presentados por los tres sistemas estudiados también se reflejaron en las reacciones de formación de NPs de Au dentro y a través de los poros. Las características de los materiales compuestos Au@PDMTs resultantes permitieron concluir que no sólo la difusión de moléculas, sino que la formación y crecimiento de NPs de Au también se ve afectada por las dimensiones de la red mesoporosa. El sistema TB se destacó por imponer restricciones en ambos procesos: por un lado, se incorpora menor cantidad de Au dentro de los poros de estas películas y los tamaños de las NPs finales fueron menores que para los otros dos sistemas; por otro lado, el crecimiento de puntas sobre NPs preexistentes fue notablemente menor. A su vez, al ser evaluado como sensor SERS, esto repercutió directamente en una menor sensibilidad, respecto a los sistemas Au@TF y Au@TP. A su vez, la diferencia en el ordenamiento poroso entre estos dos sistemas incidió en la accesibilidad que presenta cada uno. Los poros de TP se encuentran más interconectados; esto sumado a su tamaño de poro levemente mayor al de TF da lugar a una matriz poco sensible a la carga de la especie química, que además permite la incorporación de altas cantidades de Au metálico. Como consecuencia, las películas de Au@TP presentaron mayor sensibilidad como sensores SERS que las Au@TF.

Así, utilizando distintos surfactantes y/o modificando la temperatura de tratamiento de las películas, pueden obtenerse grandes diferencias en movilidad molecular y reactividad dentro de los poros. Esto permitiría al diseño de dispositivos con propiedades finamente controladas.

En vistas a la posible inclusión de estos materiales en dispositivos más sofisticados, se evaluó por primera vez la aplicación de litografía de rayos X de alta energía en la obtención de patrones definidos en sistemas de TiO_2 moldeados con Brij 58 y F127. Se exploró el efecto de la dosis de RX aplicada a fin de proponerla como tratamiento alternativo para sustratos que sean sensibles a la temperatura. Además se propusieron posibles rutas para el revelado de los patrones transferidos en ambos sistemas. En base a este nuevo conocimiento se espera planificar nuevas campañas para la utilización de esta técnica en la obtención de nuevos materiales.

Los estudios realizados en este trabajo han permitido aportes básicos para comprender el transporte molecular bajo confinamiento en nanosistemas altamente controlados y estables, basados en TiO_2. Se ha demostrado el rol central del control en el tamaño de poros y cuellos, y del desarrollo de la superficie a nivel molecular, que afectan tanto el transporte como la reactividad, mediante efectos locales.[1; 7; 9-10] Los resultados consolidan la importancia observada previamente en el desarrollo de cargas superficiales, en el rol de la fuerza iónica en los efectos electrostáticos vía la capa de Debye, y han abierto nuevas puertas en electrodos mesoporosos, en los que el tamaño del poro comienza a afectar las propiedades por debajo de un tamaño crítico de alrededor de 2 nm. Se puede especular que el solvente confinado en los cuellos, de menor movilidad, puede tener un rol en el transporte molecular.[11-12] El conocimiento desarrollado en esta tesis tiene implicancias en el diseño de nuevos electrodos selectivos, membranas separativas, materiales optoelectrónicos y catalizadores que aprovechen estos fenómenos que combinan aspectos locales con arquitectura en mesoescala.

6.1 Bibliografía

1. González Solveyra, E., Efectos de nanoconfinamiento de agua en óxidos mesoporosos: de la simulación molecular al diseño y la síntesis de materiales. *Tesis Doctoral, UBA* **2014**.

2. Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C.; Fuertes, M. C.; Grosso, D.; Boissière, C., Critical aspects in the production of periodically ordered mesoporous titania thin films. *Nanoscale* **2012,***4* (8), 2549-66.

3. Sakatani, Y.; Grosso, D.; Nicole, L.; Boissière, C.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Sanchez, C., Optimised photocatalytic activity of grid-like mesoporous TiO_2 films: effect of crystallinity, pore size distribution, and pore accessibility. *J. Mater. Chem.* **2006,***16* (1), 77-82.

4. Violi, I. L.; Perez, M. D.; Fuertes, M. C.; Soler-Illia, G. J. d. A. A., Highly ordered, accessible and nanocrystalline mesoporous TiO_2 thin films on transparent conductive substrates. *ACS applied materials & interfaces* **2012,***4* (8), 4320-30.

5. Gueshi, T.; Tokuda, K.; Matsuda, H., Voltammetry at partially covered electrodes. Part I. Chronopotentiomety and chronoamperometry at model electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1978,***89* (2), 247-260.

6. Gueshi, T.; Tokuda, K.; Matsuda, H., Voltammetry at partially covered electrodes. Part II. Linear potential sweep and cyclic voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1979,***101* (1), 29-38.

7. Calvo, A., Films delgados mesoporosos híbridos conteniendo el grupo amino: una plataforma para el diseño y producción de membranas permeoselectivas. *Tesis Doctoral, UBA* **2010**.

8. Otal, E. H.; Angelomé, P. C.; Bilmes, S. A.; Soler-Illia, G. J. A. A., Functionalised Mesoporous Hybrid Thin Films as Selective Membranes *Advanced Materials* **2006,***18*, 934-938.

9. Giménez, G., Fabricación y caracterización de arreglos de electrodosrecubiertos con películas delgadas mesoporosas de óxidode silicio y óxidos mixtos de silicio y circonio. *Tesis Doctoral, UBA* **2018**.

10. Martínez, E. D., Películas delgadas nano-compuestas (nanopartícula metálica/matríz mesoporosa) con aplicaciones en espectroscopía raman amplificada por superficies. *Tesis Doctoral, UNSAM* **2013**.

11. González Solveyra, E.; De La Llave, E.; Molinero, V.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Scherlis, D. A., Structure, dynamics, and phase behavior of water in TiO2 nanopores. *J. Phys. Chem. C* **2013,***117* (7), 3330-3342.

12. Velasco, M. I.; Franzoni, M. B. n.; Franceschini, E. A.; González Solveyra, E.; Scherlis, D. n.; Acosta, R. H.; Soler-Illia, G. J. A. A., Water Confined in Mesoporous TiO_2 Aerosols: Insights from NMR Experiments and Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. C* **2017,***121*, 7533−7541.

Anexo

Publicaciones derivadas de esta tesis

Structural and Mechanical Evolution of Mesoporous Films with Thermal Treatment: The Case of Brij 58 Templated Titania

D. F. Lionello, P. Y. Steinberg, M. M. Zalduendo, G. J. A. A. Soler-Illia, P. C. Angelomé, and M. C. Fuertes

J. Phys. Chem. C, **2017**, *121*, 22576−22586 (DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b09054)

Diffusion of single dye molecules in hydrated TiO_2 mesoporous film

J. F. Angiolini, M.Stortz, P. Y. Steinberg, E. Mocskos, L. Bruno, G. Soler-Illia, P. C. Angelomé, A. Wolosiuk, and V. Levi

Phys. Chem. Chem. Phys., **2017**, *19*, 26540-26544 (DOI: 10.1039/c7cp05186g)

Estudio de transporte y reactividad dentro de películas delgadas mesoporosas

P. Y. Steinberg, M. M. Zalduendo, G. J. A. A Soler-Illia y P.C. Angelomé

Memorias del 6º Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales – JIM **2017** (ISBN 978-950-532-350-0)

Formación de películas de óxidos mesoporosos utilizando rayos x generados por radiación sincrotrón

D. F. Lionello, P. Y. Steinberg, H. Amenitsch, B. Marmiroli, P. C. Angelomé y M. C. Fuertes

Memorias del 6º Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales – JIM **2017** (ISBN 978-950-532-350-0)

Correlación entre estructura, accesibilidad y transporte en películas delgadas mesoporosas de TiO_2

P. Y. Steinberg, P. C. Angelomé, y G. J. A. A. Soler Illia

Actas Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales 14° SAM-CONAMET-IBEROMAT - XIII SIMPOSIO MATERIA, **2014** (ISBN 978-987-692-043-8)

Manuscritos en preparación

***Chemical stability of mesoporous thin films: influence of ionic strength, electrode potential and electrochemical probes*.**
Sebastián Alberti, Paula Y. Steinberg, Gustavo Giménez, Heinz Amenitsch, Gabriel Ybarra, Paula C. Angelomé, Omar Azzaroni and Galo J. A. A. Soler-Illia