

# PELÍCULAS DELGADAS MESOPOROSAS DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ POR MÉTODOS DE ESTRUCTURACIÓN SUAVE

Saleh Medina Leila M<sup>1,2</sup> y Zelcer Andrés<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CIBION - CONICET, Godoy Cruz 2390 (C1425FQD), CABA, Argentina

<sup>2</sup> INQUIMAE, CONICET-UBA, Depto de Qca Inorg., Analítica, y Qca Física, FCEN-UBA

lsmolina@qi.fcen.uba.ar

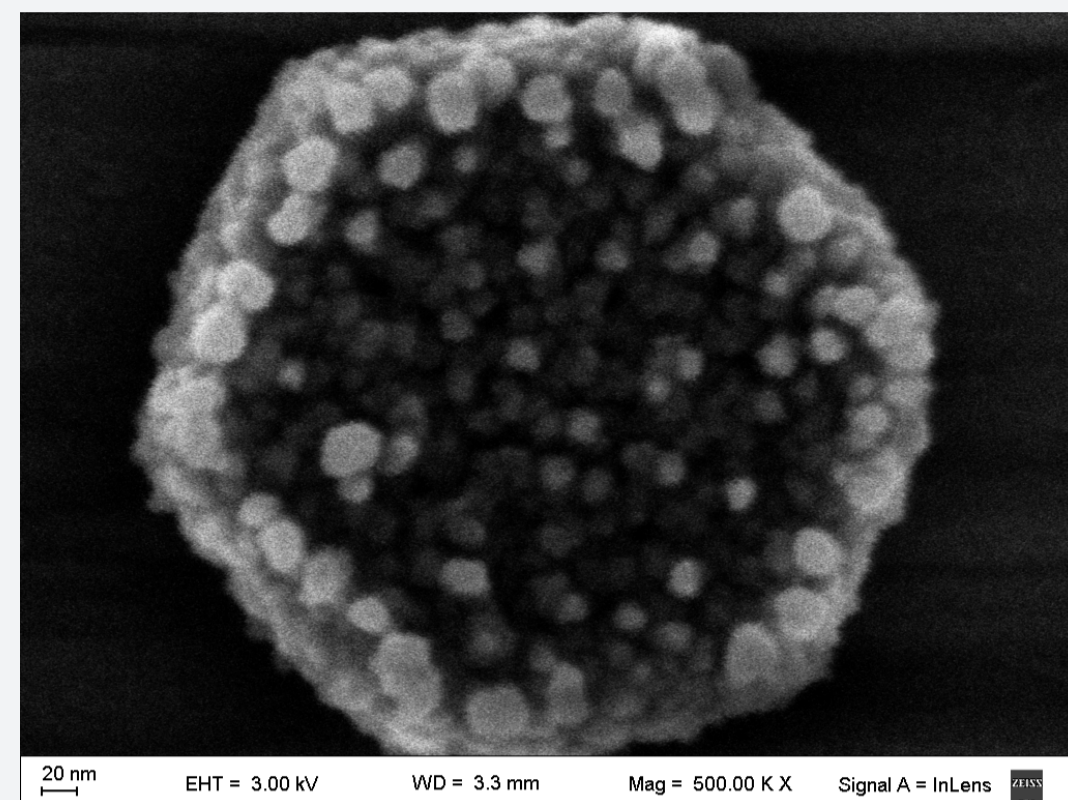
## Introducción

La combinación del autoensamblado de micelas de surfactantes con química sol-gel ha revolucionado el desarrollo de películas delgadas mesoporosas de óxidos metálicos.<sup>1</sup> Sin embargo, algunos materiales son complejos de obtener por esta técnica. En particular, los óxidos de Cr y Al, que son ampliamente utilizados en catálisis, son difíciles de obtener mediante esta técnica debido a su baja carga y acidez relativas, y a la baja velocidad de sustitución del Cr(III). La tendencia a la precipitación de hidróxidos con hábitos bien definidos suele interferir asimismo

con el moldeado por métodos suaves. En este trabajo mostramos una estrategia efectiva para la preparación de óxidos mesoporosos mixtos de Al y Cr que funciona en el intervalo completo de composiciones, usando cloruros metálicos como precursores, F127 como agente moldeante y *t*-butanol como secuestrante de cloruros, y tanto *dip* como *spin-coating* para el depósito.<sup>2</sup>

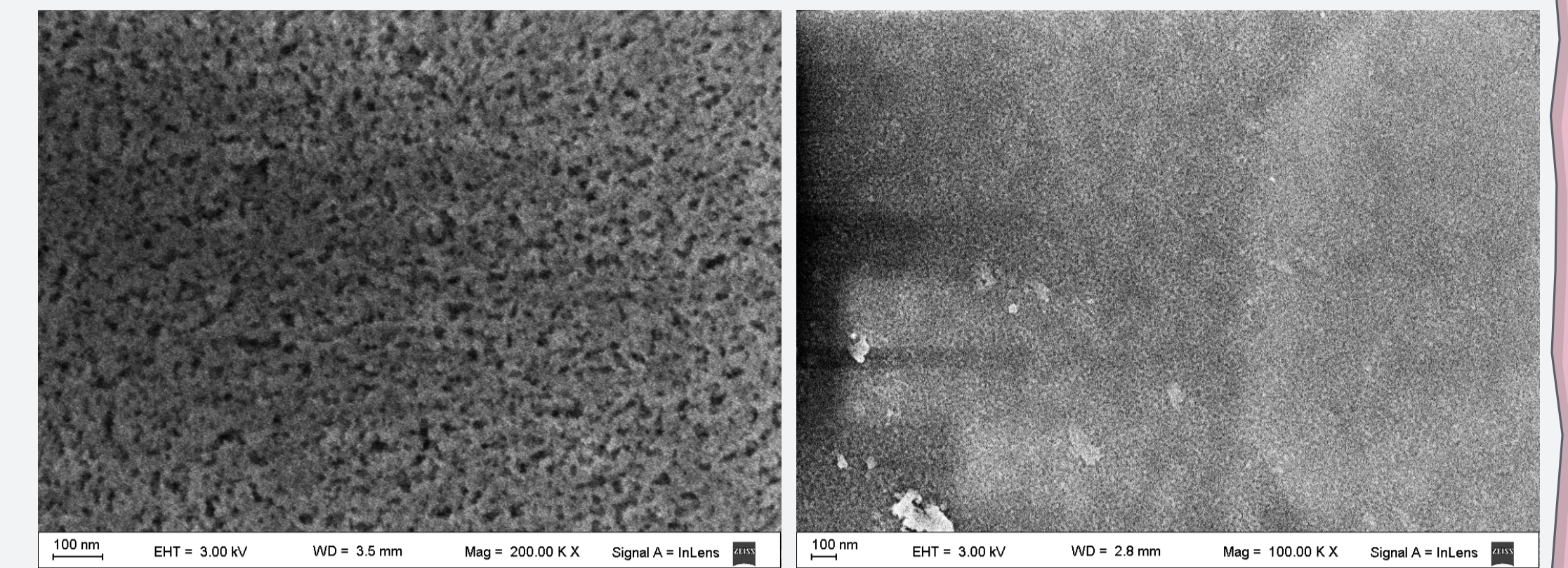
## Ruta directa

En base a nuestra experiencia en la preparación de películas mesoporosas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro, probamos preparar soles de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con y sin la incorporación de ácido cítrico como complejante, para evitar la precipitación de hidróxidos. En ambos casos se obtienen films discontinuos, compuestos por pequeñas partículas de hábitos hexagonales.



## Uso de agentes reductores

Considerando que la condensación podría estar limitada por la baja velocidad de sustitución del Cr(III), probamos utilizar Zn (izq) y ácido ascórbico (der) como agentes reductores para producir Cr(II), un ión  $d^2$  que no presenta una estabilización campo cristalino importante. Aunque esta estrategia permite preparar films continuos, mostrando que la condensación tiene lugar la porosidad es textural.



## Envejecimiento de geles

En vez de usar agentes reductores, dimos tiempo a que la reacción de sustitución tenga lugar. Luego de depositar los films, se envejecieron a 60 °C durante 7 días y finalmente se calcinaron.

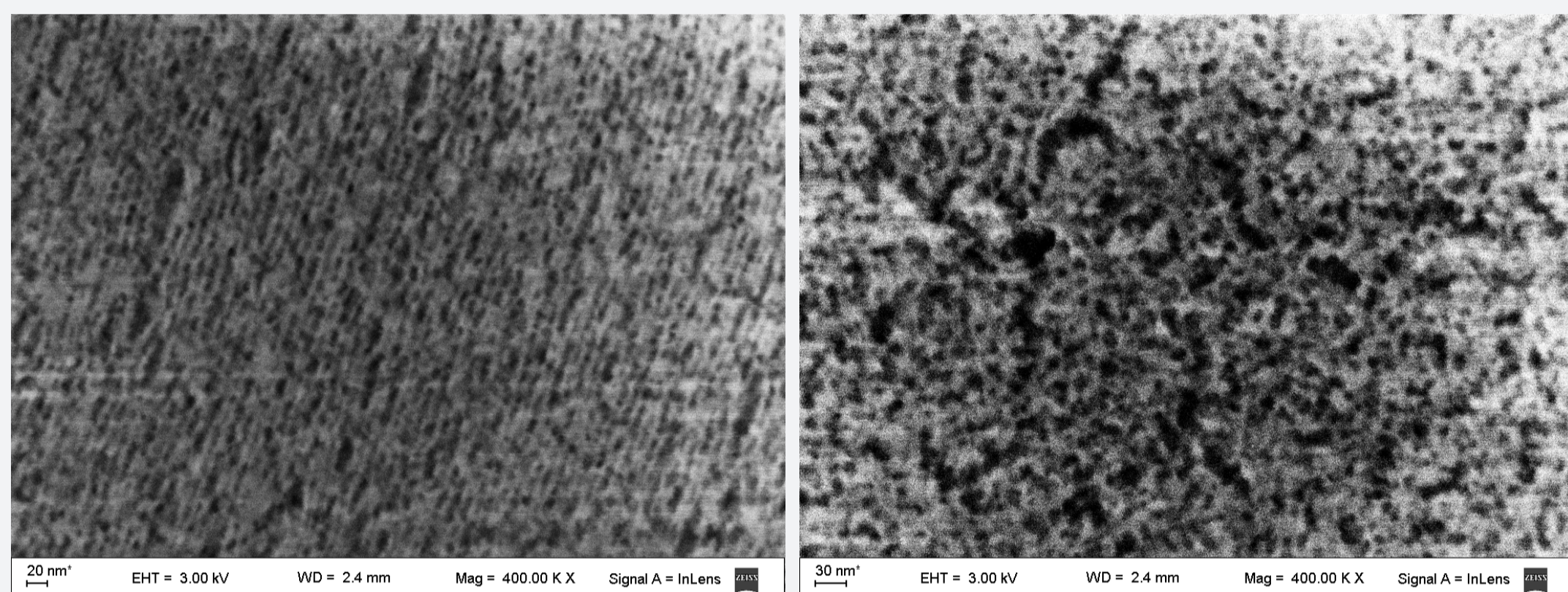


Fig. 4: Films obtenidos envejeciendo el gel con 35% de Cr (izq) y 40% de Cr (der)

De este modo, se obtienen películas con porosidad ordenada y bien definida para composiciones de hasta 35% molar de Cr. Para mayores proporciones se obtienen poros desordenados y finalmente films discontinuos.

## Envejecimiento de soles

Una posibilidad distinta es envejecer los soles previo al depósito de los films. Los films se depositaron un mes luego de la preparación del sol y se sometieron a un tratamiento térmico de pasos a 60 °C, 130 °C y finalmente 350 °C.

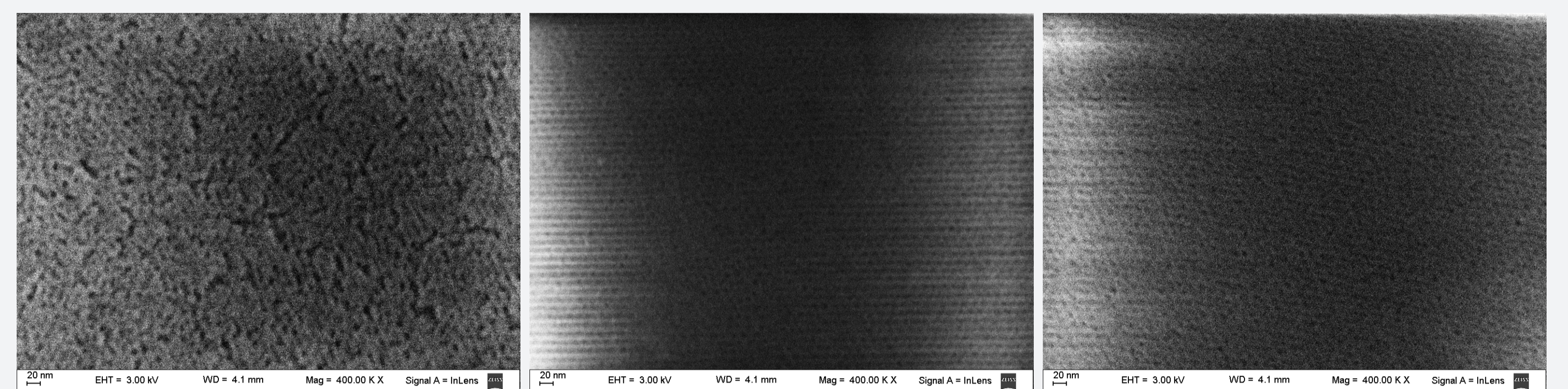


Fig. 5: Films de 20% Cr (izq), 75% Cr (centro) y 100% Cr (der).

Con este procedimiento se obtienen mesoporos ordenados en todo el intervalo de composiciones. Los mesoporos presentan un orden del tipo  $Im\bar{3}m$ , típico cuando se utiliza agente moldeante. La porosidad varía entre 37% para los films con baja proporción de Cr y 15% para los de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  puro.

## Caracterización

### Caracterización de las películas

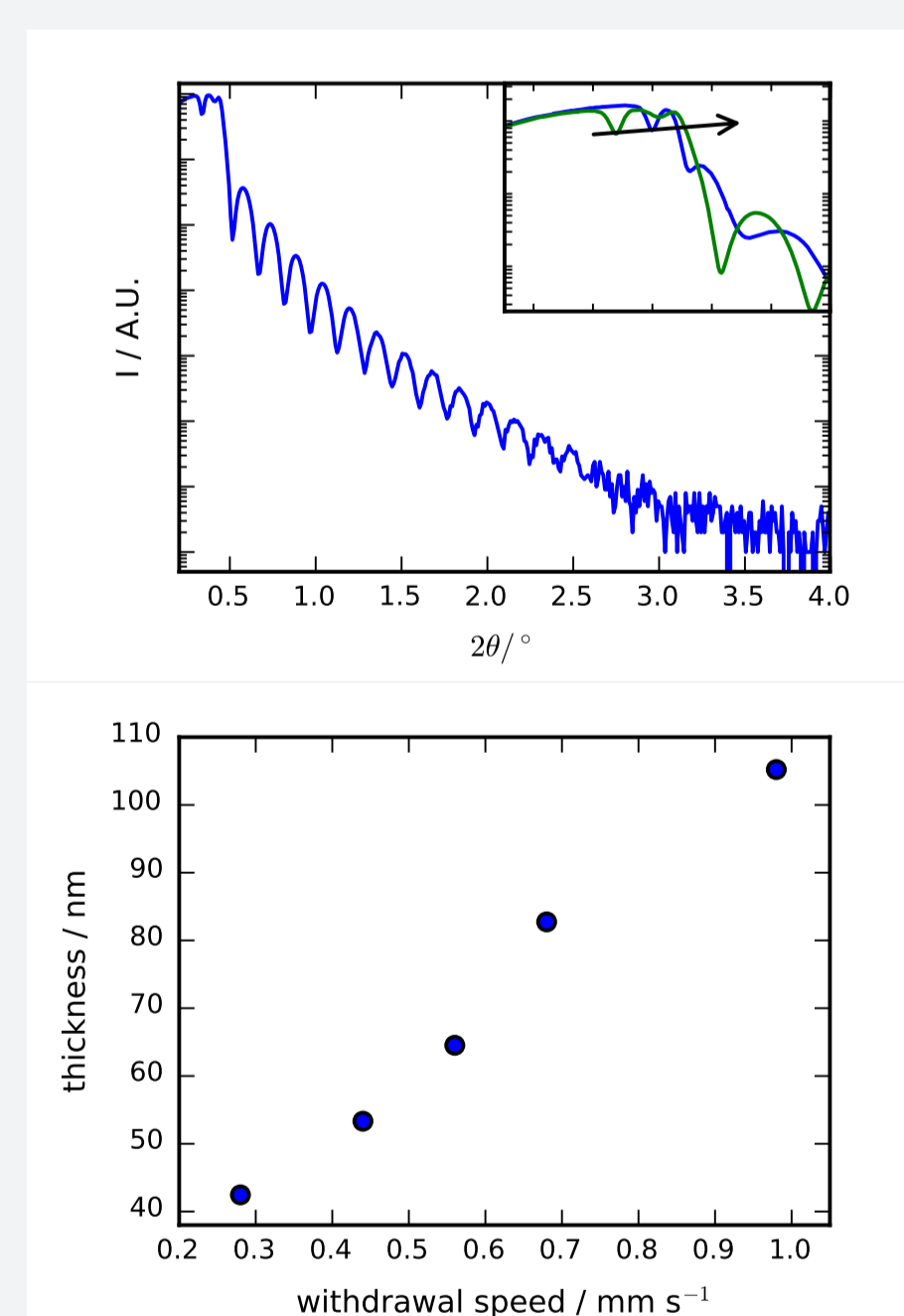


Fig. 6: XRR típico de una película (arriba). Relación entre la velocidad de *dip-coating* y espesor del film (abajo).

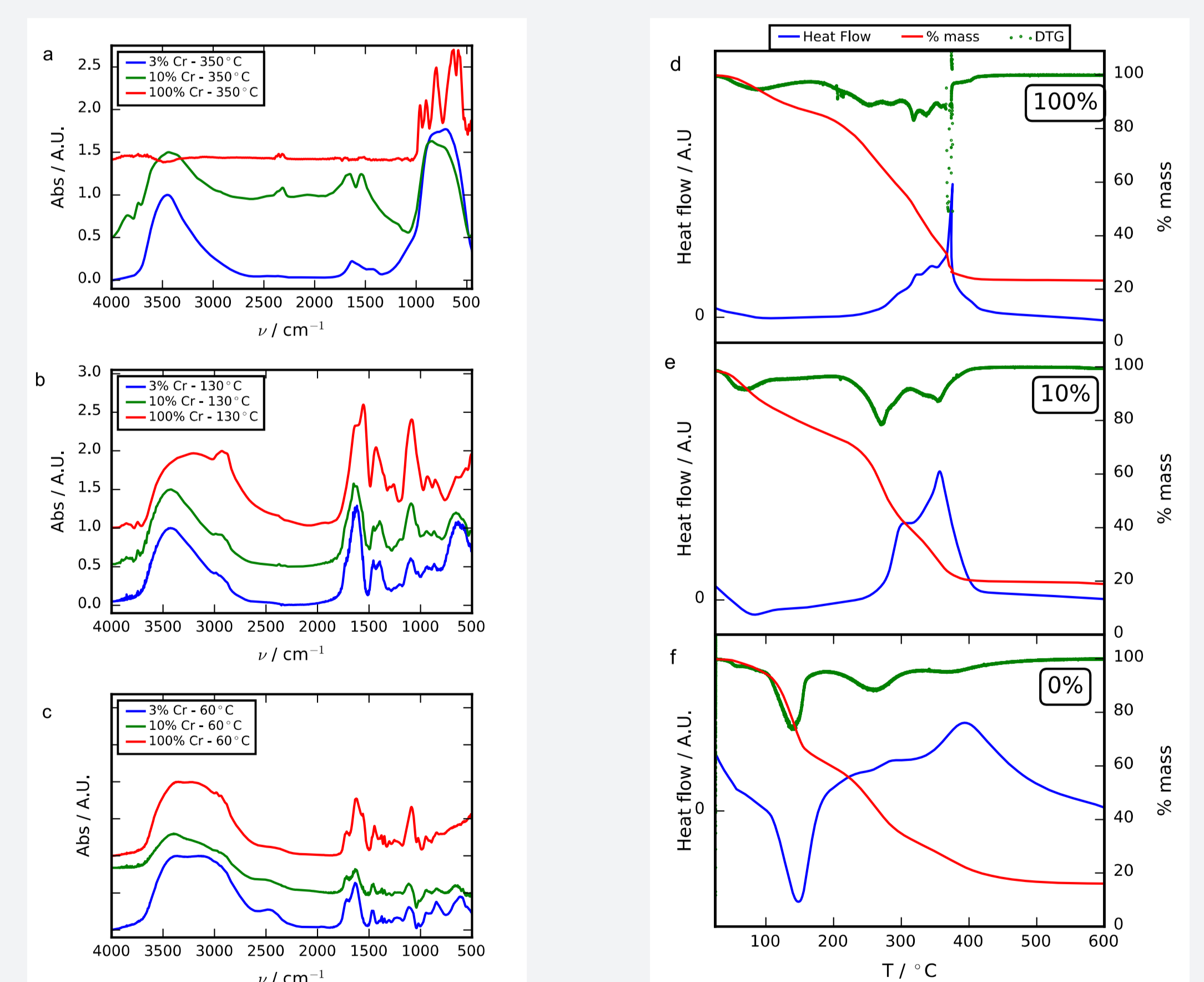
El espesor y la porosidad de los films se obtuvo mediante medidas de XRR. El espesor puede controlarse fácilmente cambiando la velocidad de *dip coating*, yendo desde 40 nm para velocidades de  $0,3 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  hasta 100 nm para  $1,0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### Evolución térmica del gel

Los experimentos de IR (a-c) muestran que en todos los casos la descomposición del ácido cítrico no comienza hasta después de los 130 °C. Este comportamiento difiere respecto del reportado por otros autores,<sup>3</sup> que sugieren que se comienzan a formar carbonatos a temperaturas inferiores. Un análisis detallado de ese trabajo sugiere que los datos de IR de los productos de descomposición térmica han sido incorrectamente analizados.

La relación Cr-Al modifica fuertemente la evolución del film cuando es tratado a mayores temperaturas. Luego de la calcinación a 350 °C las muestras con alta proporción de Cr muestran menor proporción de grupos -OH superficiales (zona de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ), y entorno alrededor de los centros metálicos más definidos (zona de  $500 \text{ cm}^{-1}$ ).

El análisis por DTA-TGA acoplado a espectrometría de masas (d-f) muestra que el mecanismo de descomposición varía muchísimo con la proporción de Cr. Las muestras con mayor cantidad liberan HCl a más altas temperaturas, sugiriendo que el enlace Cr-Cl perdura aún a temperaturas intermedias.



## Conclusiones

Se desarrolló un método para obtener películas delgadas mesoporosas de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  en todo el intervalo de composiciones. La combinación de envejecimiento del sol, con ácido cítrico como complejante y *t*-butanol como secuestrante de cloruros permitió obtener materiales que son habitualmente preparados por métodos de moldeado duro.

El comportamiento de los xerogeles durante el tratamiento térmico varía mucho en función de la proporción de cromo, particularmente en cuanto a los mecanismos de descomposición de la materia orgánica.

## Referencias

- (1) Mesoporous thin films: properties and applications, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 4198–4216.
- (2) Optical quality mesoporous alumina thin films, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2019**, *287*, 211–219.
- (3) Micelle-Templated Oxides and Carbonates of Zinc, Cobalt, and Aluminum and a Generalized Strategy for Their Synthesis, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2749–2758.

## Agradecimientos

- CONICET, MinCyT, Agencia
- Qnano-CNEA
- CMA, FCEN-UBA