

INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SIEMBRA EN EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE UNA RED METAL-ORGÁNICA (MOF) EN SUSTRATOS DE COBRE

Rocío L. Papurello, Eduardo E. Miró, Juan M. Zamaro

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL, CONICET). Santiago del Estero 2829 (3000), Santa Fe, Argentina
Email: zamaro@fiq.unl.edu.ar

Introducción: el estudio de los *metal organic frameworks* (MOFs) se ha extendido en los últimos años debido a que son materiales híbridos orgánicos-inorgánicos con una gran flexibilidad de diseño en su estructura porosa. Son materiales cristalinos, que consisten en *clusters* inorgánicos unidos mediante unidades orgánicas en arreglos tridimensionales. Es interesante el MOF denominado *zeolitic imidazolate framework-8* (ZIF-8), debido a su elevada estabilidad térmica y química [1] que sugieren su potencial empleo en catálisis heterogénea. La aplicación catalítica de MOFs es un campo en creciente desarrollo y resulta de interés sintetizarlos en forma de películas sobre sustratos. Recientemente, hemos estudiado el crecimiento de películas de este MOF sobre láminas planas de diferentes aleaciones metálicas [2]. **Objetivo:** analizar el efecto de las condiciones de siembra y microestructura del sustrato en el desarrollo, morfología y topología de las películas de ZIF-8. **Experimental:** se utilizaron láminas de cobre electrolítico de 100 μm de espesor. Se emplearon cuatro estrategias de síntesis: deposición de nanocristales mediante frotado (RUB), formación in-situ de núcleos (LBL), deposición electroforética de nanocristales (EPD) y síntesis directa (SD). En todos los casos se utilizó una misma mezcla de síntesis (Metil-Imidazol, Acetato de Sodio, Nitrato de Cinc hexahidratado y Metanol como solvente), tratando los sustratos en autoclave a 120 °C por 20 h. Para analizar la formación de las películas se utilizó espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa (DRIFT) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Ésta última técnica resultó fundamental tanto para determinar si efectivamente se desarrolló una película continua y sus características, como para estudiar la distribución de los nanocristales de siembra. **Resultados:** se evaluó la formación de ZIF-8 sobre sustratos lisos empleando la siembra por frotado (RUB) evitando la influencia de la etapa de nucleación en el crecimiento de la película. La Fig. 2a corrobora la formación de una película con características homogéneas en su superficie y se confirma mediante DRIFT las señales características de las vibraciones de los enlaces de ZIF-8 (Fig. 1). Esta estrategia de síntesis no es factible aplicar en sustratos microplegados, por lo tanto se analizaron las técnicas LBL y SD. Se confirmó que por SD es posible formar una capa continua de cristales en sustratos con microcanales (Fig. 2d) pero, sorpresivamente, no en sustratos lisos en los que es necesario una etapa previa que desacople la nucleación. Esto se logró empleando siembra mediante LBL Y EPD, como se visualiza en las Figs. 2b y 2c, respectivamente. El diferente comportamiento en SD se podría explicar por el cambio de microestructura superficial del sustrato a consecuencia del proceso de plegado, que generaría más sitios de nucleación. Contrariamente a los resultados obtenidos en sustratos lisos, mediante EPD en los microplegados no hubo crecimiento de la fase ZIF-8. En este caso se analizó por SEM ambos sustratos sembrados observándose una distribución homogénea de semillas sobre la superficie de las placas lisas (Fig. 2e). Sin embargo, en las microplegadas la distribución fue inhomogénea con formación de aglomerados (Fig. 2f). Inferimos que la disposición de los cristales de siembra varía según la geometría del sustrato, probablemente por efectos del campo eléctrico en relación a la superficie ondulada del sustrato. Este trabajo se encuentra en actualmente en desarrollo, empleándose SEM y AFM como técnicas fundamentales de análisis del proceso de crecimiento de las películas.

Conclusiones se determinó que la geometría, microestructura superficial del sustrato y disposición de los núcleos del MOF, juegan un rol fundamental en el crecimiento de la película según la metodología de siembra empleada.

REFERENCIAS

[1] Park K., (2006) "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks" *PNAS* (27) 10186-10191.

4° Congreso de la Asociación Argentina de Microscopía (SAMIC 2016)

[2] Papporello R. L., (2015) "Secondary growth of ZIF-8 films onto copper-based foils. Insight into surface interaction" *Micropor Mesopor Materials*. (211) 64-72.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el apoyo del CONICET y el financiamiento provisto por ANPCyT (PICT 1299) y Universidad Nacional del Litoral (CAI+D 0486). También agradecemos al servicio de microscopía del SECEGRIN en el CCT CONICET Santa Fe.

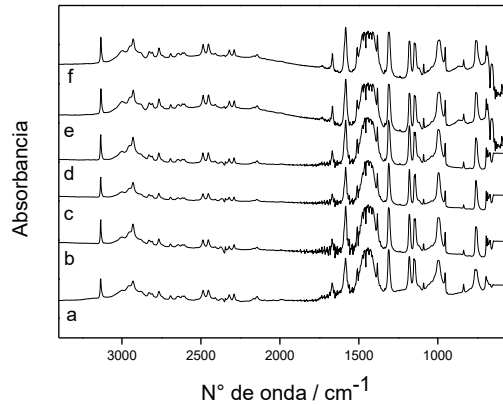
FIGURAS

Figura 1. Espectros de infrarrojo por reflectancia difusa (DRIFT) de sustratos de cobre sometidos a síntesis solvotermal: a) MOF en polvo; sustratos planos: b) RUB, c) EPD, d) LBL; sustratos microplegados: e) LBL, f) SD.

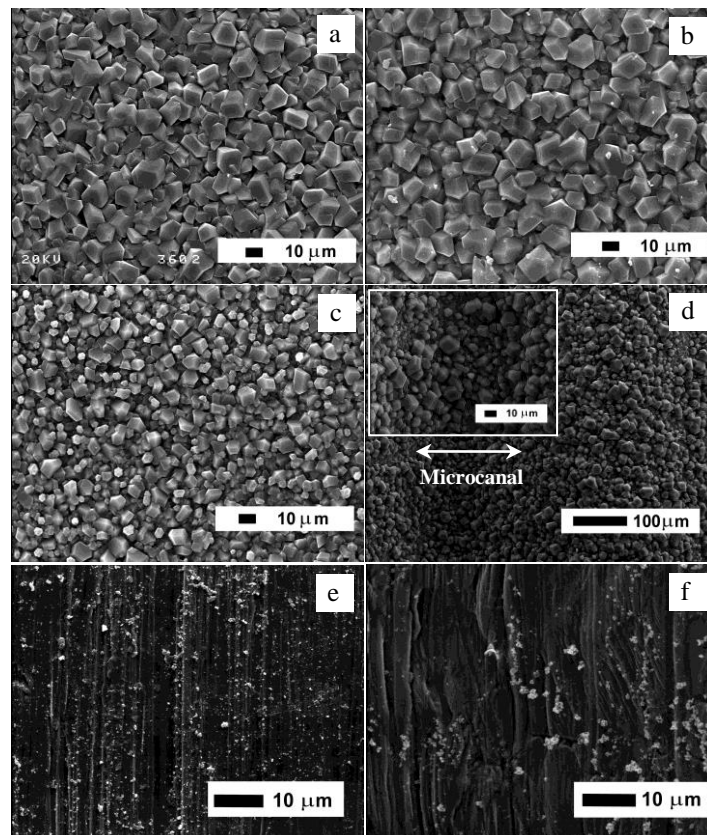


Figura 2. Imágenes SEM de la superficie de sustratos de cobre. Síntesis solvotermal de sustratos: a) RUB, b) LBL, c) EPD; d) SD en sustrato microplegado; Siembras mediante EPD: e) sustrato plano, f) sustrato microplegado.