

**FUNCIONALIZACIÓN DE ÓXIDO DE SILICIO A PARTIR DE AGENTES
ACOPLANTES TIPO SILANO**

PAOLA MARCELA AFANADOR PINZÓN



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

**FUNCIONALIZACIÓN DE ÓXIDO DE SILICIO A PARTIR DE AGENTES
ACOPLANTES TIPO SILANO**

PAOLA MARCELA AFANADOR PINZÓN

**Trabajo de Grado para optar al título de:
Ingeniero Químico**

Director

DANIEL F. SHANTZ Ph.D

Texas A&M University

Lector

ALVARO RAMIREZ Ph.D

Universidad Industrial de Santander



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008**

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincera gratitud al Doctor Daniel F Shantz por brindarme la oportunidad de pertenecer a su grupo de investigación, por ser siempre mi guía y por apoyar y valorar mi capacidad de trabajo.

Al Doctor Álvaro Ramírez García, por colaborarme en la tarea de lector, y su apoyo en la finalización de este trabajo de grado.

A mis compañeros de grupo, Xiang Li, Alejandra Rivas-Cardona, Anirban Ghosh, Jennifer Wallace, Qingqing Wang, Seung Uk Yeu, Víctor Varela quién siempre estuvo ahí para guiarme y darme los mejores consejos y en especial a Jon Lunn quien me guió en el transcurso de esta pasantía y en general a todos por estar en los momentos difíciles de esta investigación porque siempre estuvieron presentes con valiosos aportes y un gran apoyo anímico, además, de ser incondicionales amigos.

Al departamento de Ingeniería Química de Texas A&M University y de la Universidad Industrial de Santander, los cuales mediante su mutuo convenio me brindaron la posibilidad de realizar esta pasantía investigativa, experiencia que me deja innumerables conocimientos y sobretodo amigos.

DEDICATORIA

A Dios por guiarme en cada momento de mi vida.
A mis papás, Carlos y Myriam por ser la fuente de mi inspiración y,
por confiar en cada momento en mí, este logro es
tanto mío como de ellos.

A mis hermanos, Carlos y Silvia quienes
siempre estuvieron apoyándome.

A mis amigos, por enseñarme tantas cosas y hacerme
más amena la vida universitaria.

Paola Marcela Afanador Pinzón

RESUMEN

Título: “FUNCIONALIZACIÓN DE ÓXIDO DE SILICIO APARTIR DE AGENTES ACOPLANTES TIPO SILANO”^{*}

Autor: Paola Marcela Afanador Pinzón^{**}

Palabras Claves: monocapas, silanos, superficies de óxido de silicio, XPS, FT-IR, AFM.

DESCRIPCIÓN:

Con el fin de construir materiales caracterizados por un arreglo compacto y orientación ordenada de grupos funcionales orgánicos y emplearlos como sensores electroquímicos, biológicos o en la fabricación de dispositivos electrónicos en escala nanométrica, se llevó a cabo la hidrolización de la superficie de óxido de silicio mediante una solución piraña, para luego preparar monocapas a partir de la adsorción química entre los silanoles (Si-OH) y grupos metoxi pertenecientes a cada uno de los silanos empleados.

En este caso el 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), el 3,3,3-trifluoropropiltimetoxisilano (TFPTMS) y el 3-pentafluorofenilpropiltrimetoxisilano (PFPTMS) fueron los agentes acoplantes empleados. Para la caracterización de las muestras se emplearon diferentes técnicas de análisis cualitativo y espectroscópico. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante FT-IR (espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier), XPS (espectroscopia de rayos-X por fotoelectrones) y AFM (microscopio de fuerza atómica). Los resultados obtenidos a partir del XPS reflejaron que se logró modificar la superficie de óxido de silicio a partir de los silanos usados. Se encontró que a partir de los datos de la rugosidad cuadrática media y las imágenes obtenidas de la técnica del AFM, la superficie de óxido de silicio que presentó mayor tamaño de grano y rugosidad fue la funcionalizada a partir de 3-aminopropiltrimetoxisilano.

^{*}Proyecto de Grado desarrollado en Texas A&M University, College Station, TX, USA.

^{**}Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Daniel F Shantz, Texas A&M University. Lector: Ph.D. Álvaro Ramírez García, Universidad Industrial de Santander.

ABSTRACT

Title: "FUNCTIONALIZATION OF SILICON OXIDE SURFACES FROM COUPLING AGENTS OF SILANE NATURE"

Author: Paola Marcela Afanador Pinzón**

Key words: Monolayers, Silanes, Silicon oxide surfaces, XPS, FT-IR, AFM.

DESCRIPTION:

With the aim of create materials characterized by a compact line and an ordered orientation of organic functional groups and use them as electrochemical sensors, biological sensors or electronic devices at nanometric scale, silicon oxide surfaces were hydrolyzed by means of a piranha solution and then monolayers were formed, based on the chemistry adsorption among the hydroxyl-terminated (Si-OH) and methoxy groups belonging to each of the silanes used.

In this case 3-(aminopropyl)trimethoxysilane, 3,3,3-(trifluoropropyl)trimethoxysilane and 3-(pentafluorophenyl)propyltrimethoxysilane were the coupling agents used. To characterize the samples, the FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) and AFM (atomic force microscope) techniques were worked. The results of XPS showed that it was possible to modify the silicon oxide surface based on the silanes used. The findings demonstrated that, from the data of the half-square roughness and images obtained from the technique of the AFM, the silicon oxide surface that showed a larger grain size and higher roughness was functionalized based on 3-(aminopropyl)trimethoxysilane.

* Undergraduate Thesis work developed at Texas A&M University, College Station, TX, US.

**Faculty of Pysiochemical Engineering. Chemical Engineering department. Director: Ph.D. Daniel F. Shantz , Texas A&M University. Text Reader: Ph.D. Álvaro Ramírez García, Universidad Industrial de Santander.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO	3
1.1. Características de los agentes acoplantes de tipo silano.	3
1.2. Características de la superficie de silicio.	3
1.3. Método de adsorción de materiales orgánicos sobre sustratos inorgánicos.	4
1.4. Técnicas de caracterización	5
1.4.1. Espectroscopia de rayos-X por fotoelectrones (XPS)	6
1.4.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)...	6
1.4.3. Microscopio de fuerza atómica (AFM).....	7
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	8
2.1. REACTIVOS	8
2.2. PREPARACIÓN DE LAS SUPERFICIES	9
2.2.1. Limpieza de las superficies	9
2.2.2. Funcionalización de óxido de silicio con 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS).....	10
2.2.3. Funcionalización de óxido de silicio con 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano (TFPTMS).....	11
2.2.4. Funcionalización de óxido de silicio con 3-pentafluorofenilpropiltrimetoxisilano (PFPTMS).	11
2.3. CARACTERIZACIÓN.....	12
3. RESULTADOS Y ANALISIS	13

3.1.	Limpieza de superficie	13
3.2.	Caracterización de la funcionalización de óxido de silicio con 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano (TFPTMS), y 3-pentafluorofenilpropiltrimetoxisilano (PFPTMS).....	14
3.2.1.	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).	14
3.2.2.	Espectroscopia de rayos-X por fotoelectrones (XPS) para el APTMS/SiO ₂	15
3.2.3.	Espectroscopia de rayos-X por fotoelectrones (XPS) para el TFPTMS/SiO ₂	17
3.2.4.	Espectroscopia de rayos-X por fotoelectrones (XPS) para el PFPTMS/SiO ₂	19
3.2.5.	Comparación de los espectros obtenidos a partir de la Espectroscopia de rayos-X por fotoelectrones (XPS).....	21
3.2.6.	Microscopio de fuerza atómica (AFM) para el APTMS/SiO ₂ , TFPTMS/SiO ₂ y PFPTMS/SiO ₂	23
	CONCLUSIONES	25
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	26

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1 Esquema de la estructura de las monocapas	5
Figura 2. Esquema de las moléculas de (a) 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), (b) 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano (TFPTMS), y (c) 3-pentafluorofenilpropiltrimetoxisilano (PFPPTMS).....	8
Figura 3. Esquema general de la preparación de la superficie	9
Figura 4. Esquema representativo de la funcionalización con APTMS.....	10
Figura 5. Esquema representativo de la funcionalización con TFPTMS.....	11
Figura 7. Espectro FT-IR de la superficie de óxido de silicio hidrolizada	13
Figura 8. Espectro FT-IR de la superficie funcionalizada con 3-aminopropiltrimetoxisilano y superficie hidrolizada.	15
Figura 9. Espectro XPS anclaje de 3-aminopropiltrimetoxisilano en óxido de silicio.	16
Figura 10. Espectro XPS de los picos principales de N, Si, O y C.....	17
Figura 11. Espectro XPS del anclaje de 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano en óxido de silicio.....	18
Figura 12. Espectro XPS de los picos principales de F, Si, O y C.....	19
Figura 13. Espectro XPS del anclaje de 3-Pentafluorofenilpropiltrimetoxisilano en óxido de silicio.....	20
Figura 14. Espectro XPS de los picos principales de F, Si, O y C.	21
Figura 15. Espectros XPS de los picos principales.	22
Figura 16. Imagen AFM funcionalización de óxido de silicio con 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano y 3-pentafluorofenilpropiltrimetoxisilano.....	24

LISTADO DE ABREVIATURAS

APTMS	3-aminopropiltrimetoxisilano.
TFPTMS	3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano.
PFPTMS	3-pentafluoropropiltrimetoxisilano.
XPS	Espectroscopia de rayos X por fotoelectrones.
FT-IR	Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier.
AFM	Microscopio de fuerza atómica.
SiO₂	Óxido de silicio.
APTMS/SiO₂	Funcionalización de óxido de silicio con 3-aminopropiltrimetoxisilano.
TFPTMS/SiO₂	Funcionalización de óxido de silicio con 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano.
PFPTMS/SiO₂	Funcionalización de óxido de silicio con 3-pentafluoropropiltrimetoxisilano.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Tamaño de grano y rugosidad de la superficie analizada.....	23
--	----

INTRODUCCIÓN

En años recientes, el diseño y construcción de materiales con superficies caracterizadas por un arreglo ordenado y compacto de grupos funcionales orgánicos, ha sido uno de los objetivos principales de diversos grupos de investigación ^[1-2]. La importancia del desarrollo para la preparación de este tipo de superficies es evidente cuando se consideran las numerosas aplicaciones que, tanto a nivel tecnológico como fundamental, ya han comenzado a ser explotadas. Entre estas aplicaciones, se destaca la investigación de reacciones orgánicas superficiales^[3-7], sobre los estudios detallados de procesos de transferencia electrónica, el desarrollo de sensores electroquímicos basados en fenómenos de reconocimiento molecular^[8-9] y el diseño y construcción de dispositivos electrónicos en escala nanométrica^[10-11].

En el presente trabajo se pretende funcionalizar láminas de óxido de silicio a partir de agentes acoplantes tales como 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano (TFPTMS) y 3-pentafluorofenilpropiltrimetoxisilano (PFPPTMS) a su vez comprobar que la adsorción de estos agentes causan la modificación de la superficie, además, observar como se ve afectada la rugosidad y el tamaño del grano en presencia de estos. Las muestras obtenidas serán analizadas mediante técnicas como espectroscopia de rayos-X por fotoelectrones (XPS)^[12], microscopio de fuerza atómica (AFM) ^[13-14] y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)^[15-16].

De los resultados obtenidos, el más destacado fue la superficie de óxido de silicio funcionalizada con 3-aminopropiltrimetoxisilano pues, fue la que

presentó mayor modificación de la superficie obteniéndose mayor tamaño de grano y rugosidad.

Este trabajo de grado fue desarrollado en el grupo de investigación del laboratorio del *Doctor Daniel F. Shantz* adjunto al Departamento de Ingeniería Química de Texas A&M University, bajo el marco del convenio UIS-TAMU.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Características de los agentes acoplantes de tipo silano.

El silano es un monómero empleado como agente de unión y reticulante en los ámbitos de aplicación más variados, por ejemplo en tejido de fibra de vidrio^[17], pastas adhesivas y selladoras, neumáticos, pinturas, lacas y barnices y revestimientos para la protección^[18-19].

El silano es una molécula de tamaño entre 3 y 6 nanómetros, que asegura una excelente penetración y se caracteriza por poseer una doble funcionalidad química, la cual le permite reaccionar tanto con otras moléculas como con polímeros, péptidos y aminoácidos, entre otras. Por otro lado, la principal función de este tipo de agente es proporcionar un enlace químico fuerte y también conformar una interfase con buenas propiedades mecánicas.

Los agentes de este tipo poseen una excelente resistencia a la alcalinidad y una alta volatilidad. Además, el silano puede contribuir a mejorar las propiedades hidrofílicas de la interfase especialmente cuando los silanos aminofuncionales, como los epoxi y los silanos uretanos, son utilizados para polímeros reactivos.

1.2. Características de la superficie de silicio.

El silicio aparte de sus propiedades electrónicas posee excelentes propiedades mecánicas, químicas, térmicas y magnéticas.

De las propiedades mecánicas del silicio cabe señalar que el valor del módulo de Young es muy aproximado al que presenta el acero inoxidable y el níquel; su dureza es muy similar a la del cuarzo y es del doble del valor de hierro; su tensión de respuesta al estiramiento es al menos tres veces más alta que en alambres de acero inoxidable. El silicio forma una red cristalina muy fuerte y estable, en la que cada átomo está fijo en su sitio, y los electrones solo se mueven entre átomos colindantes. Sin embargo, si se calienta el cristal, los electrones se liberan de sus ataduras y se mueven libremente por toda la red. Este es el motivo por el cual clasifican al silicio como material semiconductor^[20]. Debido a las propiedades del silicio lo hace un candidato adecuado en catálisis; exhibe propiedades ácidas y puede ser usado como catalizador ácido, en especial en reacciones de deshidratación.

Las láminas de óxido de silicio por sus propiedades semiconductoras, han sido empleadas como máscaras para los procesos de dopaje (difusión e implantación iónica), barreras anti difusoras y capas protectoras ante los agentes externos (humedad, suciedad, etc.).

1.3. Método de adsorción de materiales orgánicos sobre sustratos inorgánicos.

Las monocapas se forman a partir de la adsorción espontánea (quimisorción) de un surfactante sobre un sustrato, conteniendo en el primero, un grupo funcional con afinidad hacia el sustrato, para garantizar el proceso de quimisorción. Estas monocapas han sido desarrolladas y perfeccionadas en los últimos años por distintos investigadores y se han convertido en la estrategia más popular para diseñar y preparar superficies caracterizadas por grupos funcionales orgánicos específicos. La estrategia fue originada en 1946 con el reporte de Zisman^[21-22] y desarrollada durante los últimos años a partir de las investigaciones de Allara^[21-22] y

colaboradores, ésta técnica se basa en la adsorción de un compuesto activo en la superficie de un sustrato que, como consecuencia de una reacción química superficial, resulta en una monocapa orgánica de orientación y empaquetamiento bien definido^[21-22].

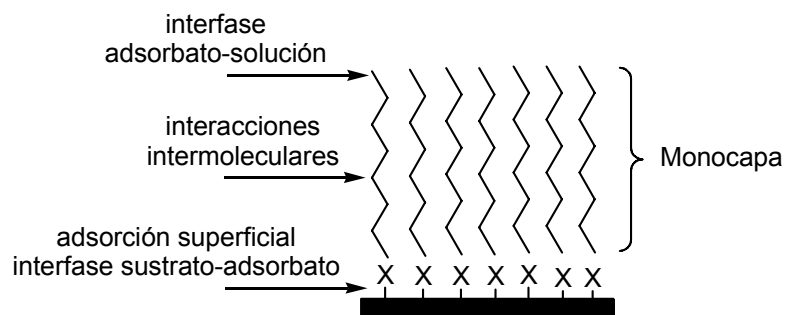


Figura 1 Esquema de la estructura de las monocapas

Como es evidente en la figura 1, el grupo funcional terminal que caracteriza a las monocapas, define las propiedades fisicoquímicas y de reactividad de la superficie modificada. Así, la naturaleza química del grupo terminal puede construir por ejemplo la región activa de un sensor electroquímico, la unidad catalítica en un dispositivo electrocatalítico o bien el temple para la construcción de recubrimientos multimoleculares a partir de una monocapa que funciona como puente entre el sustrato y un recubrimiento incorporado posteriormente. Las monocapas con grupos funcionales reactivos como -NH_2 , -COOH y -OH entre otros, son comúnmente utilizados para promover procesos de síntesis superficial debido a la reactividad y polaridad que caracterizan a estas especies.

1.4. Técnicas de caracterización

Para el presente trabajo se escogió espectroscopia de rayos X por fotoelectrones (XPS), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y

microscopio de fuerza atómica (AFM) por ser las más adecuadas para realizar el proyecto.

1.4.1. Espectroscopia de rayos-X por fotoelectrones (XPS)

La Espectroscopia de rayos-X por fotoelectrones (XPS) es una técnica espectroscópica atómica, que es capaz de proporcionar la información atómica y molecular con respecto a la superficie del material.

La XPS permite determinar con una buena sensibilidad y precisión los elementos presentes dentro del material y a su vez estudiar la composición y el estado electrónico de la región de la superficie que se caracteriza. Esta técnica trabaja con la irradiación de rayos X mono energéticos que inciden sobre la muestra causando que los electrones sean expulsados^[12]. Los fotones interactúan con los átomos de la superficie por el efecto fotoeléctrico, causando la emisión de electrones. Los electrones expulsados tienen una energía cinética dada por:

$$E_c = h\nu - E_B - \varphi$$

Donde:

E_c =Energía cinética.

$h\nu$ =Energía del fotón.

E_B =Energía de enlace del electrón en el átomo.

φ =Función trabajo (depende de la muestra y del espectrómetro).

1.4.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier^[23-24] es una técnica en donde la radiación electromagnética infrarroja tiene una energía que no es

suficiente para producir transiciones electrónicas; sin embargo, su energía es similar a las pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales y rotacionales existentes en la mayoría de las moléculas. El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado al medir la intensidad de una radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas adsorciones características de energía corresponde a un movimiento vibracional de átomos en la molécula permitiendo identificar grupos funcionales (átomos enlazados) en la molécula y la identificación de esta.

1.4.3. Microscopio de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica (AFM)^[13-14] es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los Nanonewton. Al analizar una muestra, se registra continuamente la altura sobre la superficie de una sonda o punta cristalina de forma piramidal. La sonda va acoplada a un listón microscópico, muy sensible al efecto de las fuerzas, de sólo unos 200 μm de longitud.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En éste capítulo se describe la metodología seguida para funcionalizar la lámina de óxido de silicio (SiO_2), la cual, en términos generales, consiste en hidrolizar primero la lámina a partir de una solución “piraña” y comprobar la presencia de $-\text{OH}$ en la superficie. Luego de asegurarse de lo anterior se procede a la funcionalización. Para realizar éste proceso, se emplea 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano (TFPTMS), 3-pentafluorofenilpropiltrimetoxisilano (PFPPTMS) en presencia de tolueno anhídrido y por último se caracteriza.

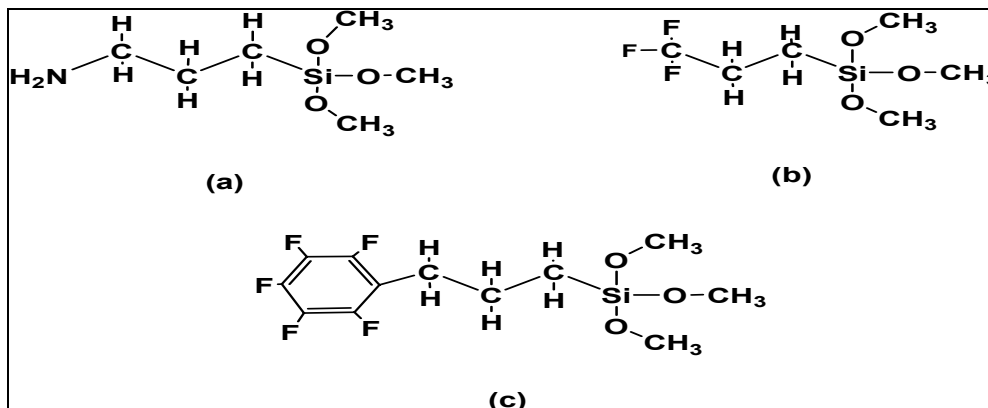


Figura 2. Esquema de las moléculas de (a) 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), (b) 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano (TFPTMS), y (c) 3-pentafluorofenilpropiltrimetoxisilano (PFPPTMS).

2.1. REACTIVOS

Se utilizaron los siguientes reactivos con sus respectivas marcas: reactivos que fueron comprados en Fluka: Peróxido de hidrogeno (H_2O_2 30%), 3-aminopropiltrimetoxisilano (APMTS 99%), 3,3,3-Trifluoropropiltrimetoxisilano

(TFPTMS). Reactivos que se compraron por Gelest 3-Pentafluorofenilpropiltrimetoxisilano (PFPPTMS). Benzofenona (99%), Cubos de Sodio en aceite mineral (99.95%) y Ácido Sulfúrico concentrado (H_2SO_4) fueron obtenidos de Aldrich. Tolueno fue destilado antes de ser usado para alcanzar la pureza deseada (99%), etanol y acetona fueron comprados a EM Science. Metanol se adquirió en EMD. Las láminas de Silicio (2cm x 1cm) orientación (100) se obtuvieron de Wacker.

2.2. PREPARACIÓN DE LAS SUPERFICIES

2.2.1. Limpieza de las superficies

Con el fin de remover el material orgánico presente en la superficie se limpió la lámina para cerciorarse que sólo hubiera la presencia de -OH. Esta lámina contaba con una orientación (100) cortada de 2cm x 1cm. A la superficie se le adicionó una solución “piraña” (solución 3:7 de H_2O_2 y H_2SO_4) por dos horas; (ver Figura 3), se eliminó la solución y se procedió a realizar un lavado de dos veces tolueno (20mL) y acetona (20mL); finalmente se lavó con agua des-ionizada (20mL). Transcurrido éste proceso se introdujo la superficie al horno cuya temperatura era $70^{\circ}C$ y se esperó dos minutos aproximadamente, para que ésta lámina estuviera totalmente seca.

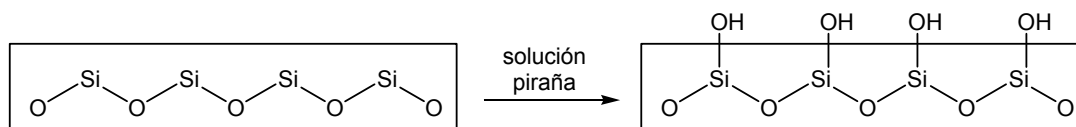


Figura 3. Esquema general de la preparación de la superficie

Todos los frascos empleados para la preparación de las monocapas fueron esterilizados en una solución “piraña” y posteriormente bien enjuagados con agua des-ionizada para ser usados ^[25].

2.2.2. Funcionalización de óxido de silicio con 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS).

La funcionalización con APTMS sobre la superficie de óxido de silicio se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: En primera instancia, fue necesario destilar el tolueno para obtener la pureza (99%) que se requería, se utilizaron los frascos previamente esterilizados a los cuales se les adicionaron las láminas de óxido de silicio, estos fueron puestos en una línea de argón para garantizar la ausencia de agua durante el proceso. Fue necesario esperar alrededor de 3 horas para que la presión de la línea alcanzara un valor por debajo de 0.1 milibar (vacío). A estos se les adicionaron 15 mL de tolueno, seguidamente se adicionó 200 μL de APTMS (Ver figura 4).

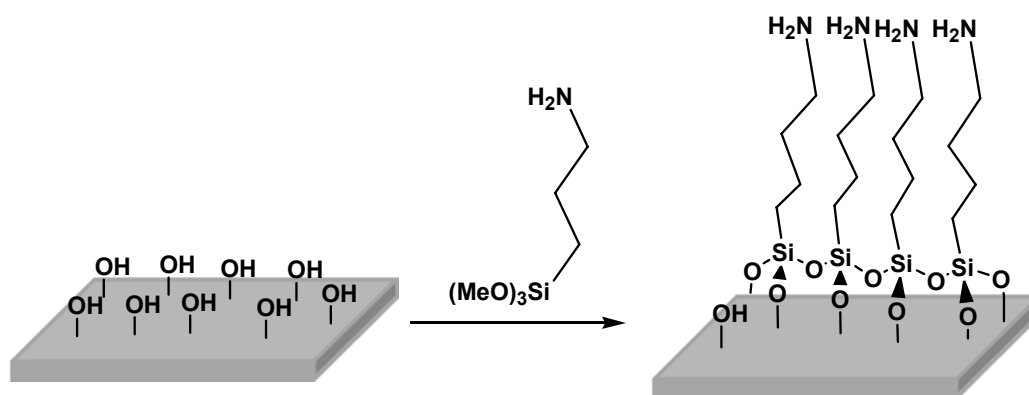


Figura 4. Esquema representativo de la funcionalización con APTMS.

La solución fue puesta en el horno a 100°C durante 24 horas para garantizar que la quimisorción se llevara a cabo; una vez que se cumplió el tiempo, se removieron las láminas de la solución y se lavaron dos veces con tolueno y acetona, y posteriormente, se enjuagaron con agua destilada. Para finalizar éste proceso, las láminas fueron puestas en una mezcla (1:1) entre metanol y agua durante 15 minutos bajo agitación constante y vigorosa. Por último las láminas fueron sometidas a una corriente de nitrógeno durante unos minutos para ser secadas.

2.2.3. Funcionalización de óxido de silicio con 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano (TFPTMS).

La funcionalización de las láminas de óxido de silicio con TFPTMS se llevó a cabo de la misma manera que se procedió en el ítem 2.2.2 (Ver figura 5).

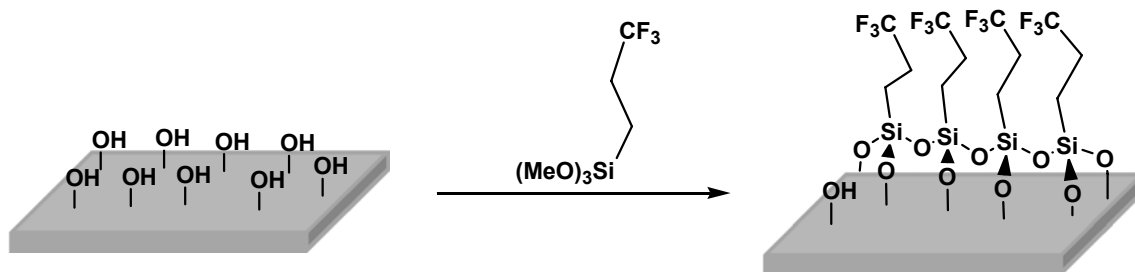


Figura 5. Esquema representativo de la funcionalización con TFPTMS

2.2.4. Funcionalización de óxido de silicio con 3-pentafluorofenilpropiltrimetoxisilano (PFPPTMS).

Se realizó el procedimiento mencionado en el ítem 2.2.2. (Ver figura 6).

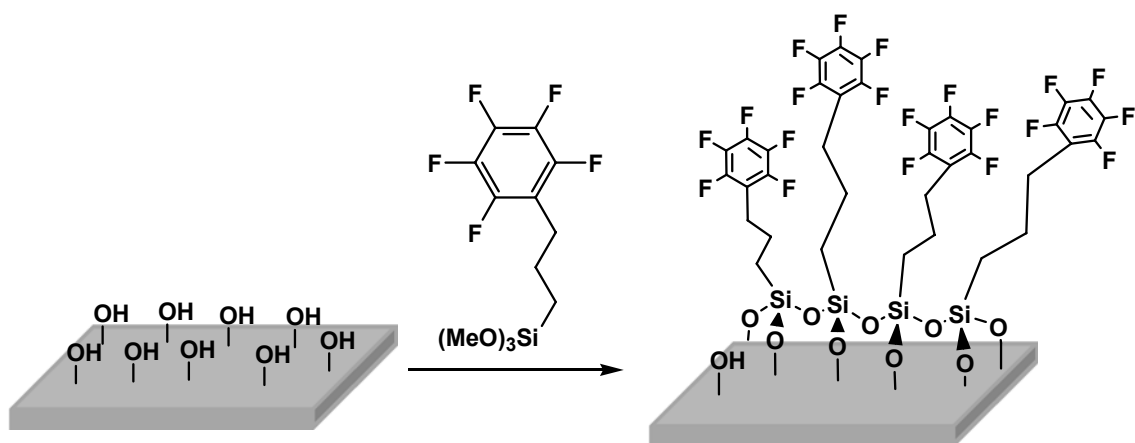


Figura 6. Esquema representativo de la funcionalización con PFPPTMS.

2.3. CARACTERIZACIÓN

Para caracterizar las muestras preparadas se utilizaron las técnicas descritas en el marco teórico (Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, espectroscopia de rayos-X por fotoelectrones, y microscopio de fuerza atómica).

El análisis por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) se realizó en un espectrómetro Thermo Nicolet 20, con un ángulo de incidencia de 100 grados. Se trabajó a condiciones normales (Temperatura y presión del ambiente).

El análisis con espectroscopia de rayos-X por fotoelectrones (XPS), se realizó con un espectrómetro Escalab 250 con radiación Mg-K α [48] (1253,6 eV) monocromatizada, con una presión de 1×10^{-9} Torr.

Finalmente el análisis microscopio de fuerza atómica (AFM) se llevó a cabo en un equipo Scanning Probe Microscopy (SPM) de Digital Instruments, utilizando un cantiléver de S₃N₄ con una fuerza constante de 95-100 nN a condiciones normales (Temperatura y presión del ambiente).

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. Limpieza de superficie

Una vez que la lámina fue removida de la solución “piraña”, fue caracterizada empleando la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) para observar los grupos principales esperados (figura 7).

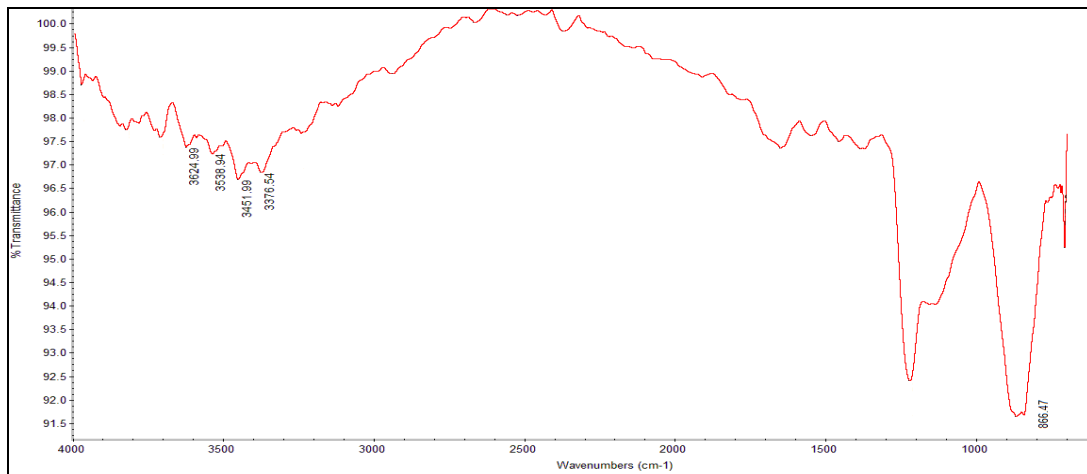


Figura 7. Espectro FT-IR de la superficie de óxido de silicio hidrolizada

En la figura 7 se observa una banda intensa en 866.47 cm^{-1} que corresponde a la vibración Si-O. Un pico alrededor de 900 cm^{-1} , se le atribuye al estiramiento de los enlaces Si-O-Si. La región entre $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ muestra las bandas de alargamiento del Si-OH [26-27]. Esto nos indica que las láminas de SiO_2 fueron hidrolizadas a partir de los reactivos químicos empleados.

3.2. Caracterización de la funcionalización de óxido de silicio con 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano (TFPTMS), y 3-pentafluorofenilpropiltrimetoxisilano (PFPPTMS).

Para la caracterización de las muestras se emplearon tres técnicas; la primera corresponde a la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) que permite identificar los grupos funcionales presentes en la muestra; la segunda corresponde a la espectroscopia de rayos-X por fotoelectrones (XPS) que mide la composición elemental presente dentro de un material y por último el microscopio de fuerza atómica (AFM) que permite obtener imágenes de la superficie de la muestra.

3.2.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

En la figura 8. se hace una comparación entre los espectros de la superficie hidrolizada y funcionalizada con APTMS. El espectro de la superficie hidrolizada presenta cambios (ítem 3.1) mientras el de la superficie funcionalizada no fue posible observar algún cambio en el espectro. Este comportamiento se debe, a la pequeña cantidad de agente de acoplamiento depositado en la superficie de óxido de silicio, por consiguiente no es posible visualizar mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier la modificación que el silano produce sobre este sólido inorgánico.

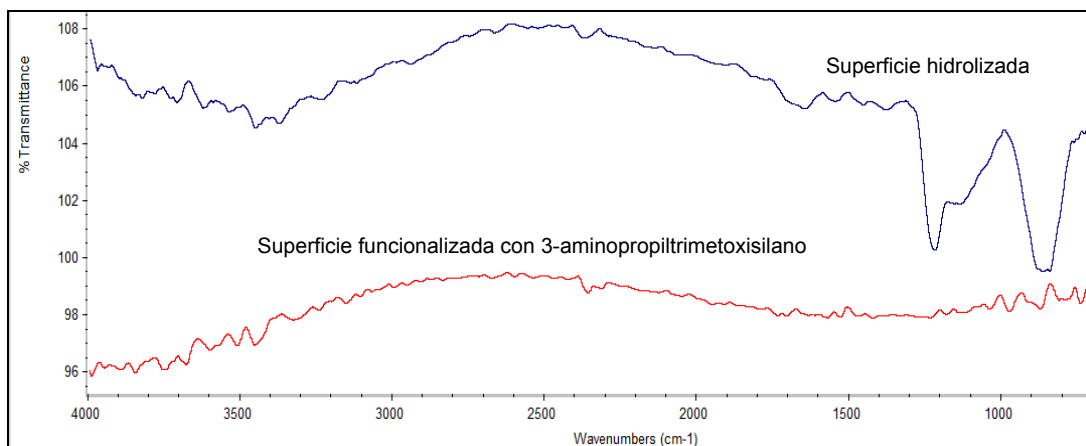


Figura 8. Espectro FT-IR de la superficie funcionalizada con 3-aminopropiltrimetoxisilano y superficie hidrolizada.

En conclusión, las radiaciones infrarrojas sobre la lámina de óxido de silicio funcionalizada no fueron absorbidas dando como resultado una señal intensa de ruido, lo cual no comprueba que la superficie sufrió alguna modificación en dicho proceso. Este mismo comportamiento se presentó con el TFPTMS y PFPPTMS.

3.2.2. Espectroscopia de rayos-X por fotoelectrones (XPS) para el APTMS/SiO₂

Un espectro general en una región 900-0 eV se presenta en la figura 9 para detectar todos los picos de interés, O (1s) 532.4 eV, N (1s) 400.5 eV, C (1s) 284 eV, Si (2s) 151 eV y Si (2p) 100 eV. Las líneas de poca intensidad que aparecen en el espectro a bajos valores de energía de enlace 0-30 eV son originadas por la fotoemisión de los electrones de valencias (orbitales externos).

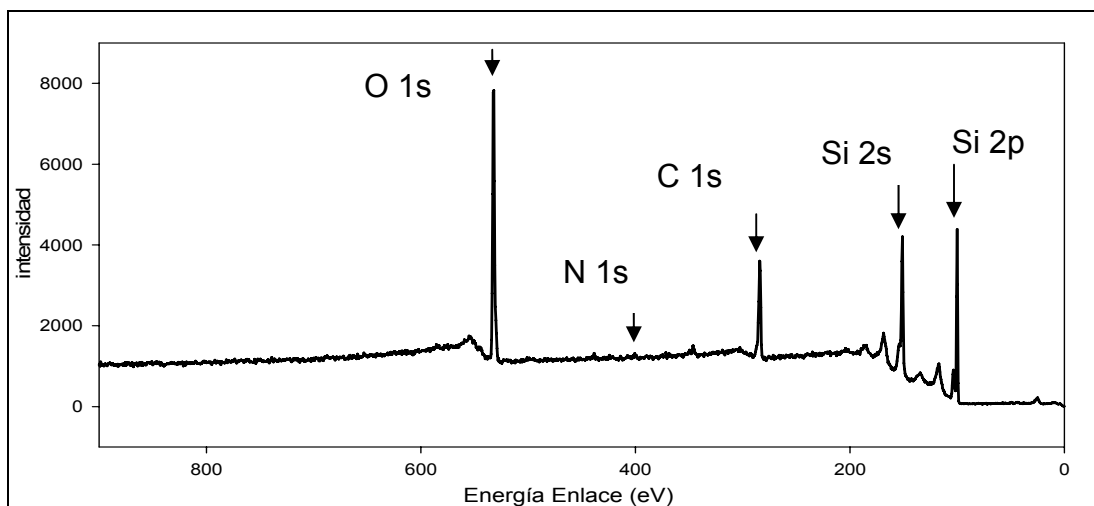


Figura 9. Espectro XPS anclaje de 3-aminopropiltrimetoxisilano en óxido de silicio.

Para realizar un estudio detallado se recurrió a analizar con alta resolución los picos principales, como se muestran en la figura 10. En donde la figura 10 (a) se presenta el espectro XPS del pico N (1s) el cual corresponde a la interacción entre N-H, mientras que en la figura 10 (b) la interacción Si-C se observa en 99.5 eV, además el pico que aparece en 103.5 eV corresponde a la presencia del compuesto SiO₂. Este compuesto también se confirma al observar el pico de O (1s) que aparece en 532.25 eV como se muestra en la figura 10 (c). En el caso del carbono figura 10 (d) se le atribuyen múltiples interacciones. Las interacciones C-H y C-C se le atribuyen al pico que se observa en 284. eV, mientras que en 286 eV se le atribuye a la interacción C-N del amino. ^[28-32]

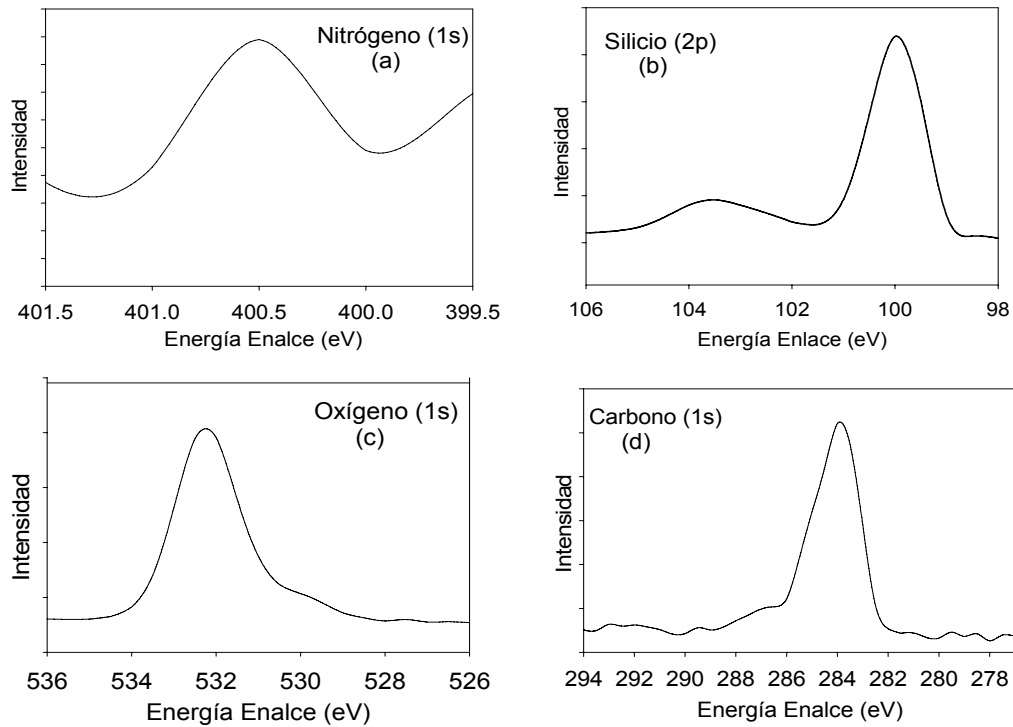


Figura 10. Espectro XPS de los picos principales de N, Si, O y C

3.2.3. Espectroscopia de rayos-X por fotoelectrones (XPS) para el TFPTMS/SiO₂

En la figura 11 se despliega un espectro XPS en un rango de 900-0 eV en el cual se muestran la intensidad Versus la energía de enlace de los picos que caracterizan la superficie TFPTMS/SiO₂. Estos se observan F (1s) 688 eV, O (1s) 532.5 eV, C (1s) 285 eV, Si (2s) 151 eV y Si (2p) 100 eV.

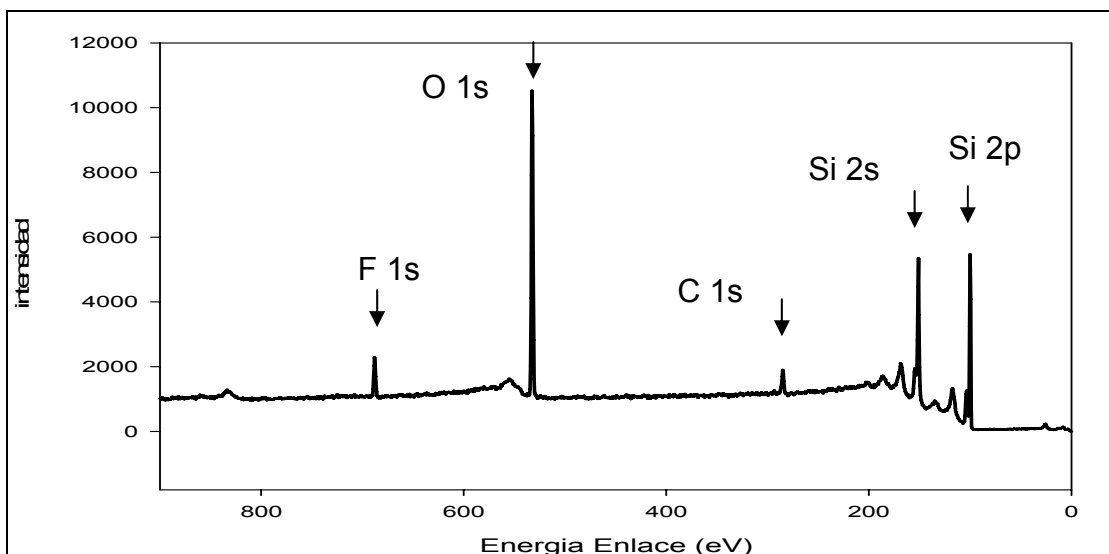


Figura 11. Espectro XPS del anclaje de 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano en óxido de silicio

En la figura 12, se incluyen los espectros XPS ampliados de los picos principales presentes en la lámina de óxido de silicio. En la figura 12 (a) se presenta el pico de F (1s) el cual corresponde a la interacción F-C. Para el silicio figura 12 (b) se muestra que la posición 100.5 eV se le atribuye a la interacción Si-C. Además se observa un pico ubicado en 103.5 eV correspondiente a la formación del compuesto SiO_2 . La formación de este compuesto también se confirma en el pico de O (1s) que aparece en 532.25 eV como se muestra en la figura 12 (c). En la figura 12 (d) se observa que para las interacciones C-C aparece el pico en 287 eV para C-Si en 282.5 eV y por último la energía de enlace en 294 eV se le atribuye a la interacción $-\text{CF}_3$ [28-32].

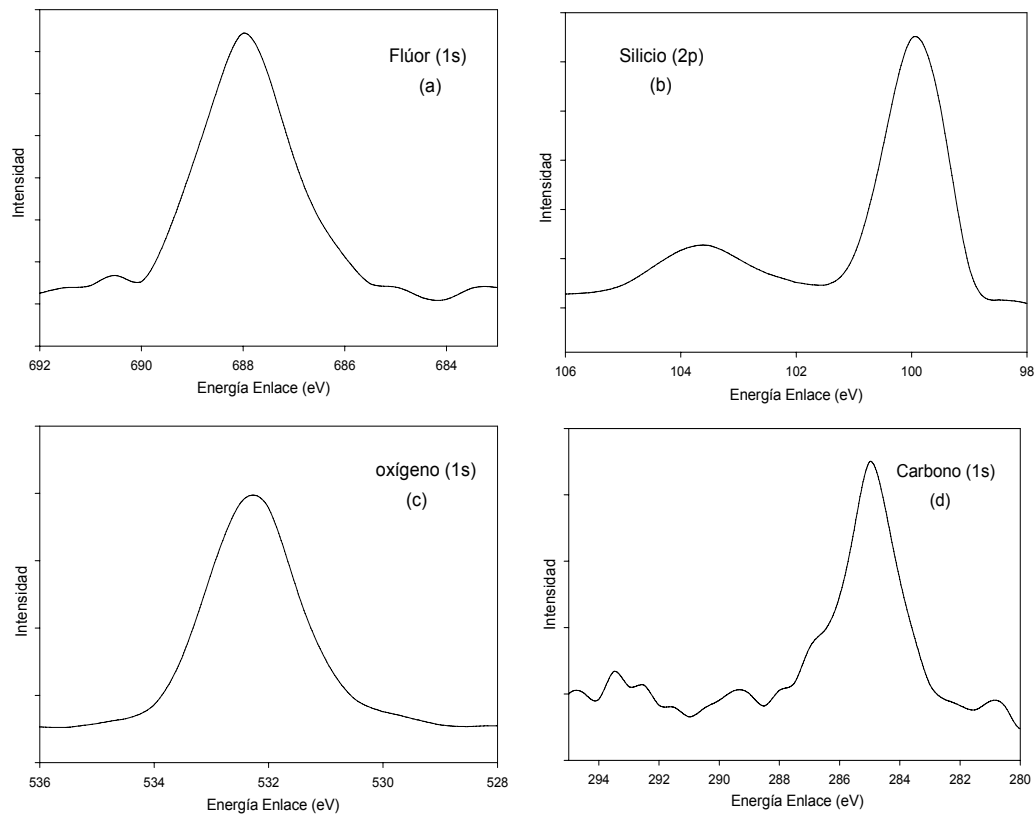


Figura 12. Espectro XPS de los picos principales de F, Si, O y C

3.2.4. Espectroscopia de rayos-X por fotoelectrones (XPS) para el PFPPTMS/SiO₂

Un espectro general en un rango 900-0 eV se muestra en la figura 13 en donde se observan los picos que caracteriza la muestra PFPPTMS/SiO₂. F (1s) 687 eV, O (1s) 532.2 eV, C (1s) 284.6 eV, Si (2s) 151..5 eV y Si (2p) 100 eV.

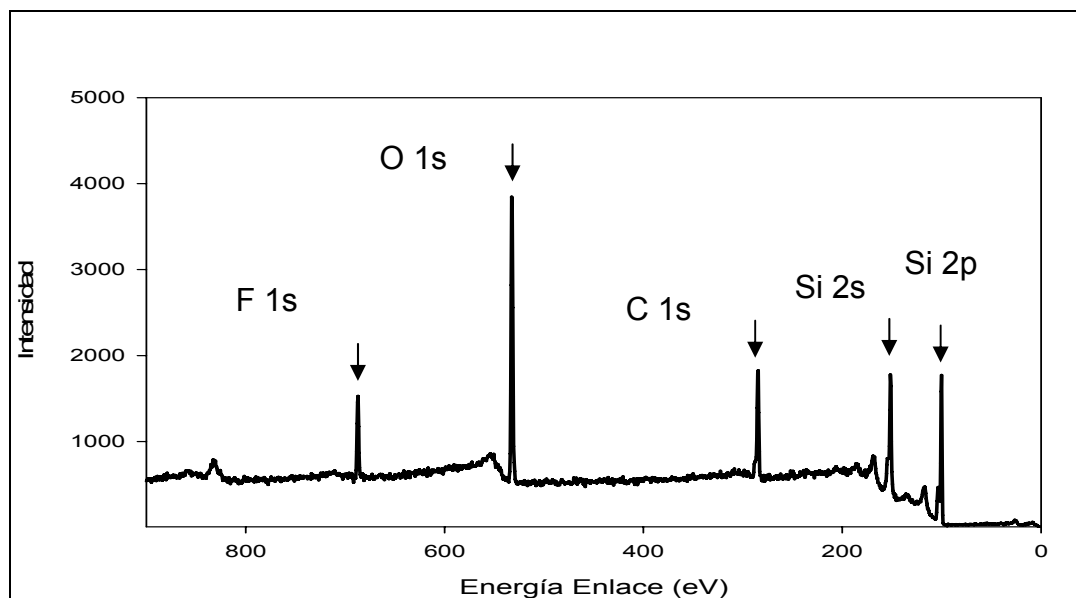


Figura 13. Espectro XPS del anclaje de 3-Pentafluorofenilpropiltrimetoxisilano en óxido de silicio.

En la figura 14, se presentan ampliaciones de los picos principales en donde se especifican las interacciones que ocurren bajo estos. En la figura 14 (a) se presenta el espectro XPS del pico F (1s) que corresponde a las interacciones entre F-C y C-F . Para el caso de la figura 14 (b) se muestran las interacciones Si-C que corresponden a 98.5 eV. Además, la posición en 103.5 eV corresponde a la formación del compuesto SiO_2 . Este compuesto también se confirma al observar el pico de O (1s) que aparece en 532.2 eV como se muestra en la figura 14 (c). En la figura 14 (d) se observan que para la posición 287.5 eV corresponde a las interacciones C-F, las interacciones C-C aparece el pico en 285 eV, y para C-Si en 281.5 eV. ^[28--32]

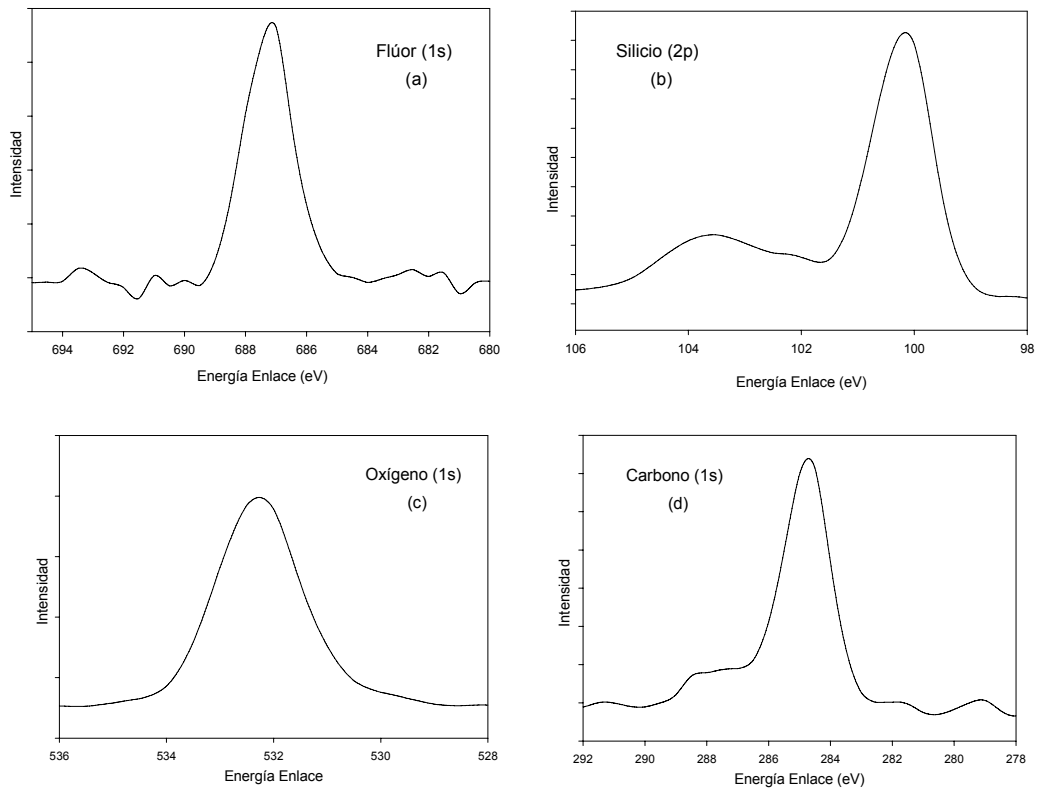


Figura 14. Espectro XPS de los picos principales de F, Si, O y C.

3.2.5. Comparación de los espectros obtenidos a partir de la Espectroscopia de rayos-X por fotoelectrones (XPS)

En la figura 15 se pretende comparar cada uno de los silanos empleados para funcionalizar la superficie de óxido de silicio, por lo tanto, en la figura 15 (a) se nota la ausencia del pico en el APTMS pues el flúor no está presente en dicha molécula a diferencia del TFPTMS y PFPPTMS que si está, el desplazamiento de energía se debe a las múltiples interacciones entre cada una de las moléculas, además la presencia de estos picos asegura que fue posible anclar TFPTMS y PFPPTMS. Para el caso del nitrógeno (figura 15 (b)) solo se observa el pico correspondiente al APTMS pues es el único que en su molécula contiene nitrógeno, esto nos comprueba que con el APTMS

fue posible modificar la lámina de óxido de silicio. En la figura 15 (c) la cantidad de oxígeno se le atribuye en mayor parte a la capa de SiO₂ correspondiente a la superficie. Para el carbono (figura 15 (d)) se le atribuye a los átomos de carbono de cada uno de los silanos que lograron anclarse en la superficie, sin embargo no es posible cuantificar la cantidad de carbono presente por la presencia de carbón residual en la superficie antes de modificar la superficie.

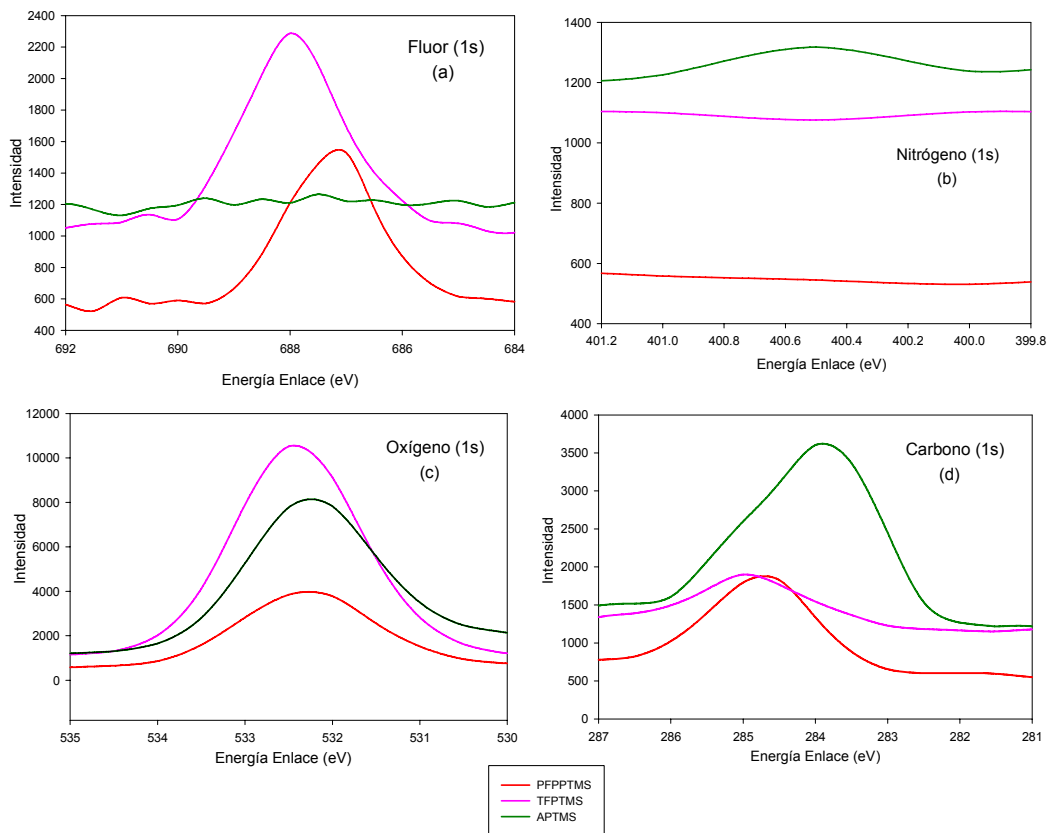


Figura 15. Espectros XPS de los picos principales.

Las láminas de óxido de silicio al presentar gran superficie específica, le confieren una alta reactividad química, así como una gran facilidad de

oxidación. Esto hizo posible que sobre su superficie se pudieran adsorber moléculas, provocando un cambio a nivel superficial. Sin embargo, no fue posible cuantificar la cantidad de moléculas ancladas de cada uno de los silanos empleados que modificaron la superficie de óxido de silicio.

3.2.6. Microscopio de fuerza atómica (AFM) para el APTMS/SiO₂, TFPTMS/SiO₂ y PFPTMS/SiO₂.

El análisis visual de las imágenes (figura 16) muestra que el crecimiento de las monocapas está orientado en la dirección (100). Además, en las imágenes de AFM se observan superficies con alta homogeneidad sin agujeros y aglomeraciones. Sin embargo, la superficie de PFPTMS presenta granos de tamaño muy fino y uniforme, las monocapas de TFPTMS presentan tamaño de grano más grandes, mientras que las monocapas de APTMS presentan tamaño de grano más grandes que las dos anteriores. Según los valores obtenidos de la rugosidad cuadrática media del AFM (tabla 1), refleja que la lámina que presenta mayor rugosidad es la funcionalizada con APTMS y a su vez presenta mayor tamaño de grano.

Tabla 2. Tamaño de grano y rugosidad de la superficie analizada.

SILANO	Tamaño de grano (µm)	Rugosidad (µm)
APTMS	0.109	0.27
TFPTMS	0,075	0,23
PFPTMS	0,035	0,11

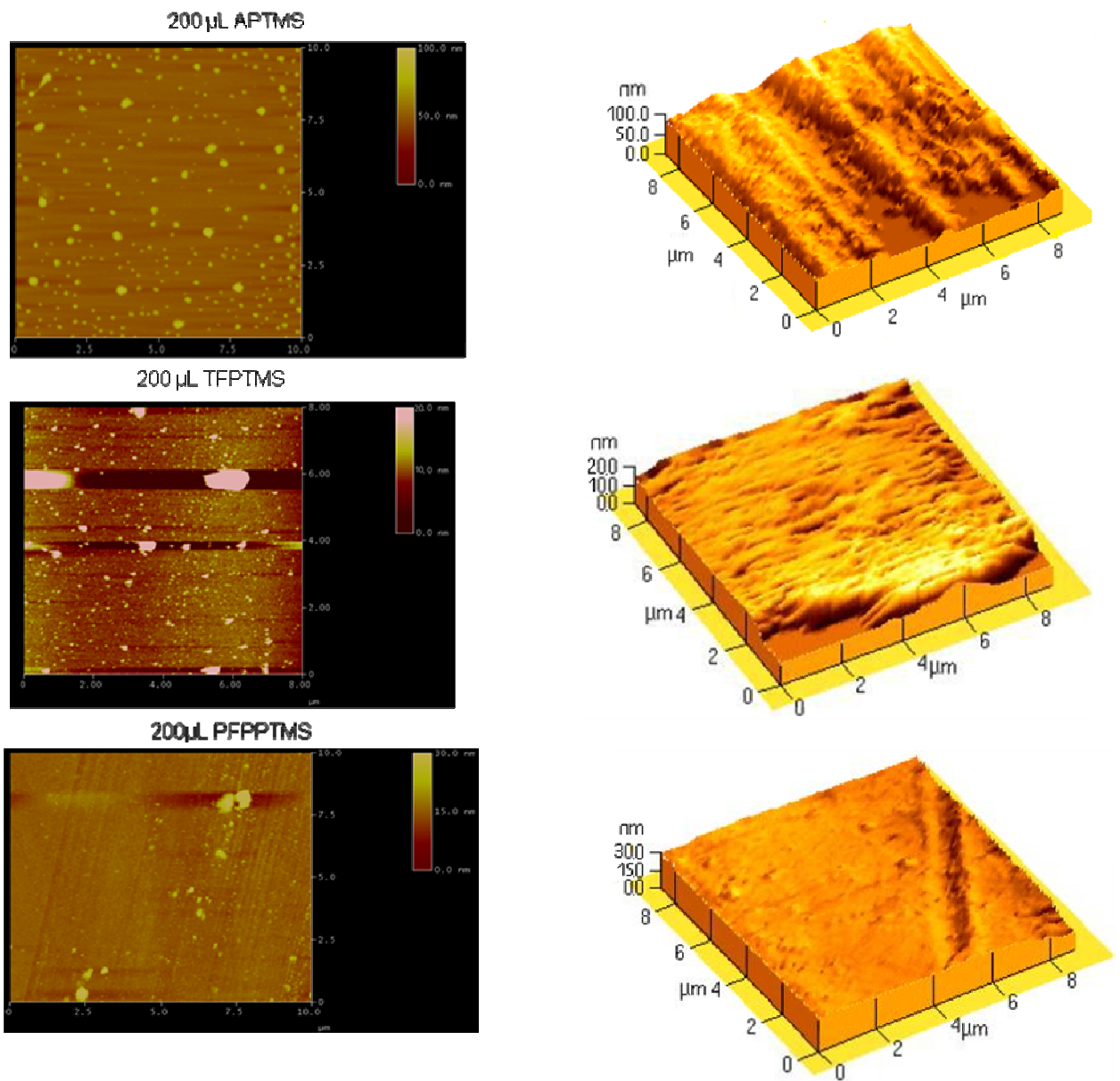


Figura 16. Imagen AFM funcionalización de óxido de silicio con 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano y 3-pentafluorofenilpropiltrimetoxisilano.

CONCLUSIONES

EL análisis realizado con la técnica de XPS para el APTMS/SiO₂, TFPTMS/SiO₂ y PFPPTMS/SiO₂ refleja que se logró la modificación superficial de la lámina de óxido de silicio mediante la adsorción de los agentes acoplantes empleados formando enlaces covalentes fuertes entre -OH presentes en la superficie (silanoles) y el grupo metoxi de cada uno de los silanos empleados.

La superficie de óxido de silicio en la que se que presentó mayor modificación superficial fue la que empleó como agente de acoplamiento 3-aminopropiltrimetoxisilano presentando mayor rugosidad la superficie y mayor tamaño de grano.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1 Ulman, A. Introduction to thin organic films: Lagmuir Blodgett to self-assembly. Academic Press: Boston, 1991.
- 2 Malouk, T.E; Harrison, D.J. Interfacial Design and chemical sensing, ACS symposium series, 561, Eds; *American chemical society*. Washington D.C, 1994.
- 3 Rowe,G.K; Creaager,S.E. Redox and Ion-Pairing Thermodynamics in Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* 1991, 7, 2307-2312.
- 4 Hockett, L.A; Creager,S.E. Redox Kinetics for Ferrocene Groups Immobilized in Impermeable and Permeable Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* 1995, 11, 2318-2321.
- 5 Nahir,T.M. ; Clark, R. A. ; Bowden, E. F. Linear-Sweep Voltammetry of Irreversible Electron Transfer in Surface-Confined Species Using the Marcus Theory. *Anal. Chem.* 1994, 66, 2595-2598.
- 6 De Long, H.C; Buttry, D.A *Langmuir* 1993, 8, 2491
- 7 Shimazu,K; Ye, S; Sato, Y; Uosaki, K. *J Electroanal.Chem.* 1994, 375, 409.
- 8 Rojas, M.T; Kaifer, A. E. Molecular Recognition at the Electrode-Solution Interfase. Design, Self-Assembly and Interfacial Binding Properties of a Molecular Sensor. *J. Am Chem. Soc.* 1995, 117, 5883-5884.
- 9 Rojas, M.T; Koniger, R; Stoddart, J. F; Kaiffe,A. E. Supported Monolayers Containing Preformed Binding Sites. Synthesis and Interfacial Binding Properties of a Thiolated b-Cyclodextrin Derivative. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 336-343.
- 10 Walter, D. G; Campbell, D. J Mirkin, C, A. Photon-Gated Electron Transfer in Two-Component Self-Assembled Monolayers *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 402-405.
- 11 Feldheim, D. L; Keating, C.D *Chem Soc. Rev.* 1998, 27, 1-12

- 12 Marczenko, Z; Balcerzak, M. Separation, preconcentration and spectrophotometry in inorganic analysis. Poland: E. Kloczko, 2000 10, 3-521.
- 13 G. Binning and C.F.Quate, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* 1986, 56, 930-933.
- 14 Ming Liu, David Chelidze. A new type of atomic force microscope based on chaotic motions. *International Journal of Non-Linear Mechanics.* 2008, 43, 521-526
- 15 Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Chichester: John Wiley & Sons. 2000, 10815-10837.
- 16 Stuart, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications. Sydney: John Wiley & Sons. 2004, 45-111.
- 17 M.C. Bautista Sanz. "Estudio de fibras de vidrio sílice-alúmina para su utilización en materiales compuestos". Tesis Doctoral. Universidad autónoma de Madrid. Madrid 1994.
- 18 Mittal.K.L. silanes and other Coupling Agents. VSP . Boston: Utrecht. 2004.
- 19 Plueddemann. E. Silane Coupling Agents. Segunda Edición. New York: Springer. 1982, 3-235.
- 20 Stakheev, A. Y.; Shpiro, E. S.; Apijok,J. XPS and XAES study of TiO₂-SiO₂ mixed oxide system. *J.Phys. Chem.* 1993. 97 (21):5668-5672.
- 21 Gooding, J. J.; Mearns, F.; Yang, W.; Liu, J. Self-Assembled Monolayers into the 21st Century: Recent Advances and Applications. *Electroanalysis.* 2003, 15, 81-96.
- 22 Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers *Chem. Rev.* 1996, 96, 1533-1554.
- 23 Nyquist A. R. Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra. 1 2001, 1-429.
- 24 Sumner P. Davis, Mark C. Abrams and James W. Brault. Fourier Transform Spectrometry. New York: Academic Press. 2001

- 25 Simon Flink, Frank C.J.M. van Veggel and David N. Reinhoudt. Functionalization of self-assembled monolayers on glass and oxidized silicon surfaces wafers by surface reactions. *J. Phys. Org. Chem* 2001; 14, 407-415.
- 26 Silverstein, R.M; Webster, F.X; Kiemle, D. J. Spectrometric Identification of organic compounds. Séptima Edición. New York: Jhon Wiley & sons. 2005.
- 27 Stuart. B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals And Applications. New York: Jhon Wiley & sons. 2004.
- 28 Ellis.A. Feher.M. Wright T. Electronic and photoelectron spectroscopy. New York: Cambridge. 2005.
- 29 Verma. H.R. Atomic and Nuclear Analytical Methods. Springer. 2007.
- 30 S. Contarini, S.P. Howlett, C. Rizzo and B.A. De Angelis. XPS study on the dispersion of carbon additives in silicon carbide powders. *Applied Surface Science* 51 1991, 177-183.
- 31 Crist, B. A Review of XPS Data-Banks. XPS International LLC. 2007; 1, 1-52.
- 32 Crist, B. Handbook of monochromatic XPS spectra. XPS International. 1999, 1, 1-87.