



## SÍNTESIS DE ÓPALOS INVERSOS CON FTALOCININA DE COBRE PARA APLICACIONES EN OPTOELECTRÓNICA

Virginia Francisca Marañón Ruiz<sup>a</sup>, Roger Chiu Zarate<sup>b</sup>, Antonio De Jesús Ruvalcaba López<sup>a</sup>, Armando Samuel Becerra Morales<sup>a</sup>, Joel De Jesús Barba Franco<sup>a</sup>, Jesús Castañeda Contreras<sup>b</sup>, Miguel Mora González<sup>b</sup>.

<sup>a</sup>Departamento de Ciencias de la Tierra y de la Vida. <sup>b</sup>Departamento de Ciencias Exactas y Tecnología Centro Universitario de los Lagos, Universidad de Guadalajara. Av. Enrique Díaz de León # 1144, Col. Paseos de la Montaña, Lagos de Moreno, Jalisco, C.P.47460, e-mail: vmaranon@culagos.udg.mx.

### RESUMEN

Stöber fue el primero en investigar sobre la síntesis de los ópalos artificiales a partir de estructuras cúbicas centrada en las caras que ofrecen los ópalos naturales. (1) Los ópalos artificiales se preparan normalmente a partir de suspensiones de sílice o de poliestireno que contienen nano/microesferas con alto grado de monodispersidad. Sin embargo no fue hasta 1988 que Philipse (2) fabricó los primeros ópalos artificiales de óxido de silicio. En éste trabajo se presenta la formación de ópalos inversos de silicio dopados con ftalocianina de cobre, los cuales fueron obtenidos a partir de eliminar la plantilla de ópalo de PMMA mediante un tratamiento térmico y un segundo tratamiento térmico para la inclusión de la ftalocianina de cobre. El tamaño de poro encontrado estuvo entre 150 nm. Se caracterizó por FT-IR, UV-Vis y reflectancia. Los resultados obtenidos nos demuestran la presencia de las ftalocianinas en la red de los ópalos inversos. Los ópalos inversos en películas como estructuras mesoporosas son prometedores como electrodos de alto rendimiento para varios dispositivos fotoelectroquímicos debido a su alta área específica, así como su estructura de poros totalmente conectada. Un gran reto para su uso es la obtención de una película intacta de cristales coloidales de mesoescala como una plantilla. Este material meso-ópalo inverso ofrecería una nueva plataforma para el desarrollo de electrodos para su uso en varios dispositivos de almacenamiento y conversión de energía. (3)

### 1. INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades eléctrica de los materiales revolucionó la tecnología con la invención de dispositivos como los transistores, diodos, etc., en las últimas décadas el manejo de las propiedades ópticas de los materiales ha generado avances tecnológicos de manera importante, como ejemplos podemos citar a los cables de fibra óptica como guías de onda que han hecho un aporte muy relevante a la industria de las telecomunicaciones; o bien láseres, computadoras ultra rápidas, y otros casos en espectroscopia son algunos de los beneficios obtenidos con el conocimiento del comportamiento de la luz en los materiales.

Los ópalos en la naturaleza se pueden encontrar una gran variedad de partículas coloidales que pueden formar diversos tipos de cristales. Un ejemplo claro de ellos fue el reportado por Williams en 1957,(4) cuando encontró un virus de insecto cristalizado, el cual mostraba el fenómeno de iridiscencia. El virus Típula Iridiscent presentaba un arreglo compacto con tamaños de alrededor de 130 nm. En 1964, Sanders (5) analizo la estructura de los ópalos naturales y descubrió que estaban formados por microesferas de dióxido de Silicio (SiO<sub>2</sub>), que mostraban una tendencia a ordenarse en una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). El nombre de ópalo proviene de la palabra en latín Opalus que quiere decir "Ver un cambio de colores". Esta gama de colores,



llamada opalescencia, consta de colores iridiscentes que destellan al cambiar el ángulo de incidencia. El ópalo es un mineral compuesto de dióxido de silicio, constituido por lepisferas formadas por capas sucesivas de cristobalita y tridimita (ambos pertenecientes a la clase de los silicatos). Las partículas microscópicas de este mineral se encuentran como una estructura empaquetada en un enrejado tridimensional, en donde cada partícula tiene un diámetro aproximado de 0.1  $\mu\text{m}$  ( $10^4\text{m}$ ). Debido a esta estructura de enrejamiento, el ópalo es la única gema conocida capaz de refractar la luz o los rayos solares y transformarles en colores preciosos como lo de los arcoíris, este efecto reflector no se debe a la impureza de este, sino a la penetración de la luz y se divide a través de los espacios llamados "vacíos o voids", que se encuentran entre las esferas. Los diámetros de estas esferas que forman los espacios vacíos varían de un ópalo a otro en un intervalo de 1500 y 3000 Å. Los ópalos de esferas con diámetro menor tienden a mostrar colores violetas y azules, mientras que las esferas con diámetros más grandes tienden a mostrar un color rojo lo cual hace que su longitud de onda sea más grande. En el año de 1990, se reconoció que los ópalos sintéticos presentan una estructura tridimensional bien definida en la escala de longitud de onda óptica. Sin embargo muchas aplicaciones de los ópalos se limitaron por su alta resistencia a la temperatura. Una posible manera de mejorar esto es la incorporación de una plantilla de coloides con empaquetamiento compacto. La plantilla de ópalo puede ser removida dejando una estructura porosa altamente ordenada conocida como ópalo inverso, la plantilla de ópalo puede eliminarse por procesos térmicos, por ataque químico, por extracción con disolvente o mediante gasificación.(1-5,8)

Las ftalocianinas (Pc) son compuestos de coordinación descubiertos a comienzos del siglo XX, fueron utilizados en un principio como pigmentos para tintas de impresión y en la industria textil. Actualmente, a más de 75 años de su descubrimiento y a pesar de que se han sintetizado miles de ftalocianinas sustituidas con distintos grupos funcionales, no se ha perdido el interés en seguir investigando nuevas rutas para la obtención de la Pc clásica no sustituida y sus complejos metálicos con Cu, Ni, Fe, Al y otros metales y sus posibles aplicaciones; y su gran atractivo radica a sus excelentes propiedades, tal como, su estabilidad térmica del macrociclo originada por sus 18 electrones  $\pi$  aromáticos.(6-7)

## 2. TEORÍA

Las contribuciones científicas como teóricas y experimentales de materiales de estructura tridimensional han sido publicadas en varios artículos, y en cada uno de estos trabajos se han enfatizado nuevos enfoques sobre los métodos de síntesis dando a conocer una amplia gama de aplicaciones de los ópalos inversos. La primera estructura inversa fue mostrada por Vélez,(9) el cual consistía de un ópalo inverso de sílice. Por lo tanto desde ese momento se han obtenido ópalos inversos de una multitud de materiales, tales como óxidos simples, ternarios, calcogenuros, metales, compuestos de elementos del grupo III-V, cristales líquidos y polímeros, donde se han utilizado técnicas tales como sol-gel y la deposición de partículas sólidas, entre otras.

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión. El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El disolvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada.(9)



Los derivados de Pc son de gran interés debido a sus anisotropías en sus propiedades electrónicas y fotoconductoras de tal manera que se han obtenido estructuras moleculares ordenadas. Por otro lado, los oligómeros, polímeros de Pc y las ftalocianinas (Pc's) metálicas muestran una gran insolubilidad en disolventes comunes y se ha encontrado que son generalmente solubles en ácido sulfúrico. Las Pc absorben fuertemente en el rango de espectro entre 600 y 700 nm, por consiguiente hay colores que van del azul al azul-verde. El color de los pigmentos sólidos está influenciado por las modificaciones del cristal. La Pc de cobre (CuPc) se descompone notoriamente hasta un rango de 405–420°C en presencia de aire, en cambio en atmósfera pura de nitrógeno simultáneamente ocurren la sublimación y descomposición a unos 460–630°C. En general todas las Pc's son más estables en atmósfera de nitrógeno que en oxígeno. En la industria de los pigmentos es de gran importancia obtener la Pc con las mejores propiedades de color. La forma  $\alpha$  es la estructura supramolecular deseada, pero no es la más estable termodinámicamente. Otra estructura que presentan las Pc's es la estructura  $\beta$  la cual presenta características físicas importantes y requeridas para ser empleadas como colorantes para pinturas automotrices y son: permanencia de color, punto de fusión alto y alta insolubilidad. Comparadas con las porfirinas, las Pc's son fácilmente oxidadas o reducidas, la oxidación puede ser reversible o irreversible dependiendo de las condiciones. Las Pc's son estables en aire hasta cerca de 100°C, la estabilidad depende del átomo metálico central. (6,7)

Los ópalos inversos serán construidos mediante esferas de poli-metilmacrilato (PMMA) y recubriéndolos con una capa de SiO<sub>2</sub>, que al ser carbonizado el polímero se obtiene el esqueleto del ópalo inverso a los cuales se les introducirá PcCu a su estructura. El estudio y caracterización de estos materiales serán un aporte importante al conocimiento con miras a su aplicación en optoelectrónica.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

En éste trabajo, se procedió a sintetizar las PcCu mediante un destilador de paso, esta modificación experimental con respecto a las reportadas se diferencia en que la reacción se lleva a cabo durante el proceso de destilación a 220 °C y a 10 mm/Hg del disolvente empleado durante la reacción.(3,4) La PcCu fue obtenida y caracterizada mediante espectroscopia UV-Vis, ya que con esta técnica simple se logró determinar su estructura supramolecular obtenida mediante el desplazamiento de las bandas de absorción en 350 nm y 790 nm (Banda Q) las cuales correspondieron con las reportadas (Figura 1). (3,4)

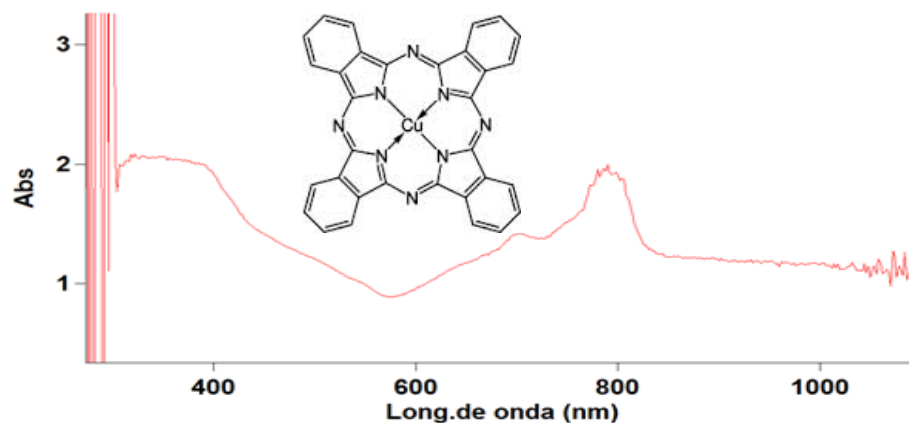


Figura 1. Espectro de UV-Vis de la PcCu obtenida por el método modificado en destilador de paso corto.



Para la obtención de los ópalos inversos de  $\text{SiO}_2$  se preparó una solución con 0.06 ml de Tetraetilortosilicato (TEOS), 0.04 ml de metanol, 0.3 ml de agua destilada y 0.01 ml de HCl. Esta solución precursora se adicionó lentamente a 1 gr de microesferas de PMMA de 100 micras de tamaño promedio que se encontraban depositados en un embudo Buchner con sistema de vacío. Una vez agregada la solución precursora de TEOS se dejó el sistema durante 20 minutos en el vacío para el secado de la misma. La remoción de las microesferas de la plantilla se logró con un tratamiento térmico, en una mufla con la puerta abierta 5 cm para permitir flujo de aire constante bajo la rampa de temperatura, que constó de las siguientes etapas: Primero se calentó desde temperatura ambiente a 300 °C, después se mantuvo constante 2 horas. Posteriormente se subió la temperatura hasta 550 °C y se mantuvo durante 10 horas. Transcurrido ese tiempo se enfrió el sistema a temperatura ambiente (aproximadamente 10 horas). La velocidad de calentamiento fue de 2 °C por minuto, como se aprecia en la figura 2. En la figura 3 se muestra el esquema que representa la rampa de temperaturas empleadas cuando se le adicionó 1 mL de PcCu (de una solución de 10 mg/10 mL en DMF) sobre los ópalos inversos generados previamente.

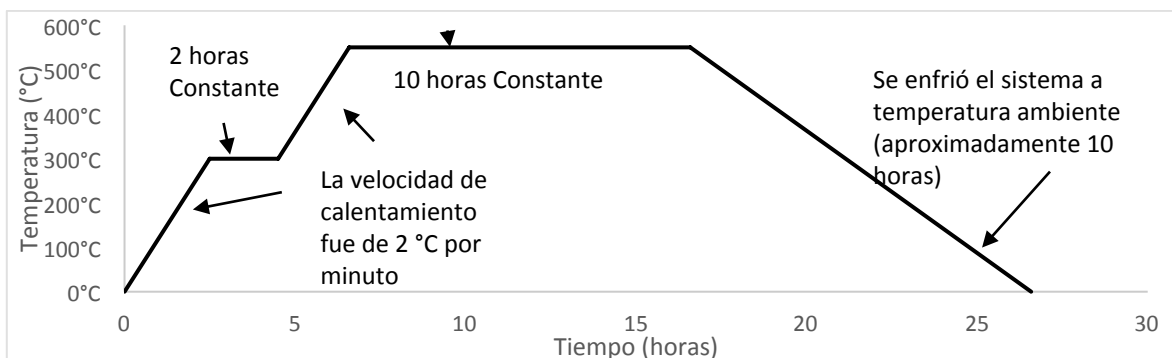


Figura 2. Esquema que representa la rampa de temperaturas para la generación de los ópalos.

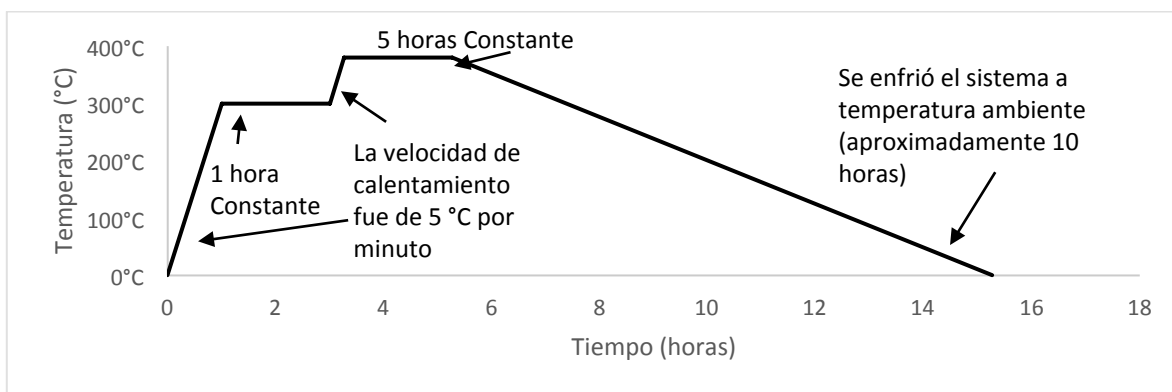


Figura 3. Esquema que representa la rampa de temperaturas empleada para la generación de los ópalos con PcCu soportadas en vidrios de portaobjetos.

Se prepararon 7 muestras de ópalos inversos siguiendo la metodología de la figura 2. En la figura 3 se muestra las rampas de templado que se emplearon para las 7 muestras con y sin PcCu. A las muestras 1 y 2 solo se les realizó la rampa de 350 °C sin PcCu. A la muestra 3 se le realizó la rampa de 350 °C y se le adicionó la PcCu a esta temperatura. A las muestras 4 y 5 se les realizó la rampa de 350 °C y se le añadió PcCu y posteriormente se les realizó una rampa hasta 380 °C. Las



muestras 6 y 7 fueron los blancos sin PcCu sólo con las rampas de temperaturas. La temperatura de 350 °C se escogió debido a que en un experimento previo se templó a 450 °C y la PcCu se descompuso a esa temperatura. Se obtuvieron los espectros de UV-Vis de los ópalos inversos (Figuras 4)

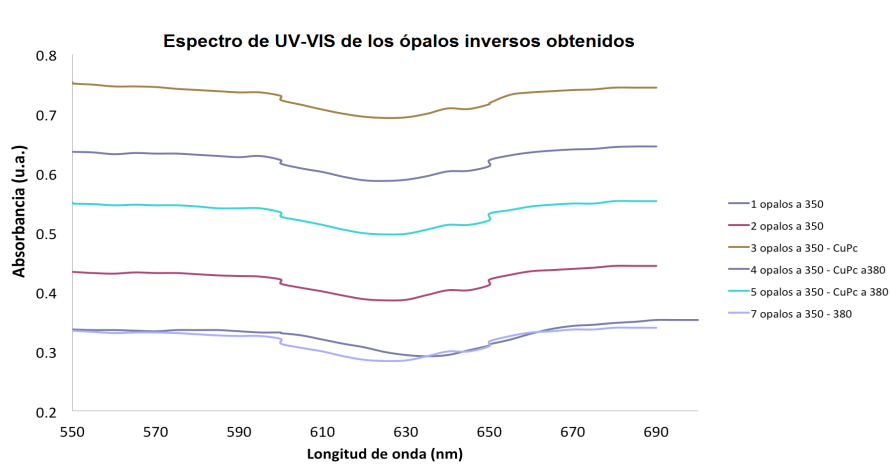


Figura 4. Espectro de UV-vis de los ópalos inversos obtenidos, después del tratamiento térmico y posteriormente la adición de CuPc.

El mínimo observado alrededor de 610-620 nm es característico de los ópalos inversos y que son comparables con los resultados reportados por Pernice,(10) por lo que se puede asumir que se tiene dicha estructura depositada en el vidrio (figura 4). Las bandas cercanas a 380 y 790 nm pertenecientes a la PcCu aparecen en los espectros pero no son presentados en la figura 4. La adición de PcCu a la estructura de ópalos inversos solo incrementó la absorbancia pero no mostró un cambio significativo en el espectro esto tal vez debido a la baja concentración agregada de PcCu a la estructura de ópalos inversos.

#### 4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron los ópalos inversos con ftalocianinas de Cobre según los resultados de Uv-Vis que son comparables con los resultados reportados por Pernice. En el congreso se mostrarán imágenes de los ópalos obtenidos mediante éste método. Estos materiales posteriormente serán probados para darles aplicaciones en optoelectrónica.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. Stöber W., Fink A., and Bohn E., Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *Journal Colloid Interface Science.*, 26, 62-69, (1968)
2. Philipse A. P., Quantitative aspects of the growth of (charged) silica spheres, *Colloid Polymer Science.*, 266, 1174-1180 (1988).
- 3 . Stein, A.; Li, F.; Denny, N. R.; "Morphological Control in Colloidal Crystal Templating of Inverse Opals, Hierarchical Structures and Shaped Particles", *Chem. Mater.*2008, 20, 649-666.
4. Sanders J. V., Structure of Opal, *Nature*, 204, 990 – 991 (1964). .



5. Yang S. M.; and Ozin G. A., Opal Chip: vectorial growth of colloidal crystals patterns inside silicon wafers, Chem Commun., 2507-2508 (2000).
6. Garza, L., Pigmentos tipo ftalocianinas no sustituidas: Obtención y propiedades, Revista de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León, XI (38), 43-51, (2008).
7. Alcalá V.; García Hernández Edgar; Granados Baeza Manuel; Hernández López Susana, Síntesis y caracterización de poli (ftalocianina de cobre-co-óxido de etileno), Revista Iberoamericana de Polímeros, 13 (4), 212-219 (2012).
8. Míguez H., Photonic Bandgap Engineering in Germanium Inverse Opals by Chemical Vapour Deposition, Adv. Mater.,13, 1634- 1637 (2001).
9. Velez O. D., Jede T. A., Lobo R. F., Lenhoff A. M., Porous Silica via Colloidal Crystallization, Nature, (389), 447-448, (1997)
10. Pernice R., Adamo G., Stivala., S., Parisi A., Busacca A.C., Spigolon D., Sabatino M.A., D'Acquisto L.M Dispenza C., Opals infiltrated with a stimuli-responsive hydrogel for ethanol vapor sensing, Optical Materials Express, 3(11), 1820-1833 (2013).