

**Universidad:** Universidad Nacional de La Plata

**Facultad/Centro/ Instituto:** Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA)

## **OBTENCION DE NANOSILICES MEDIANTE SOL-GEL**

**Autor/es:** Andres Elia y Romina Arreche

**Director:** Patricia Vázquez

**Núcleo Disciplinario/Comité Académico/Otros Temas:** CA Nanociencia y Nanotecnología

**Dirección Electrónica:** [andme116@hotmail.com](mailto:andme116@hotmail.com), [arrecheromina@gmail.com](mailto:arrecheromina@gmail.com), [vazquez@quimica.unlp.edu.ar](mailto:vazquez@quimica.unlp.edu.ar)

**Palabras Claves:** nanosílice, sol-gel, variables de síntesis

## INTRODUCCIÓN

Los alcoxilanos son compuestos químicos derivados del silicio que consisten de un átomo de silicio unido a un grupo orgánico a través de un átomo de oxígeno (Si-OR). Ejemplos típicos son el *metiltrietoxisilano* ( $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) y *tetraetoxisilano* ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ). La clasificación de los tetra-alcoxisilanos se basa rigurosamente de acuerdo a si el enlace Si-OR permanece intacto o se hidroliza en la aplicación final. La susceptibilidad a la hidrólisis, volatilidad y otras propiedades de los alcoxisilanos predice sus aplicaciones particulares. Estos poseen excelente estabilidad térmica y se comportan como líquidos en un amplio intervalo de temperatura, éste puede ampliarse si se usan sustituyentes de cadena larga. Las propiedades físicas de los alcóxidos de silicio, que contienen ligaduras siloxano (Si-O-Si), son comparadas con las de los aceites de silicona. Generalmente, los alcoxilanos tienen agradable aroma a frutas, aunque disminuye cuando se incrementa el peso molecular.

La descomposición térmica de estos compuestos se ha observado que ocurre por debajo de los  $110\text{ }^\circ\text{C}$  y se presenta, generalmente, alrededor de los  $170\text{ }^\circ\text{C}$ .



La diferencia más significativa entre los alcoxisilanos y los silicones es la susceptibilidad del enlace Si-OR a la hidrólisis. Los alcoxisilanos son vistos, operacionalmente, como líquidos que dan lugar al dióxido de silicio, que es el objetivo último de este trabajo. La estequiometría de la hidrólisis para el tetraetoxisilano es:



Para esta hidrólisis se usan ácidos o bases, denominados *catalizadores*. Es conocido que se prefieren usar ácidos, como clorhídrico o acético, porque estos facilitan la formación de los grupos silanoles (Si-OH) como producto estable de la condensación. Cuanto más completa sea la etapa previa, la gelación resultará mejor. De allí que una gran variedad de catalizadores sean empleados con este fin. Estos materiales son denominados también: endurecedores o aceleradores; entre ellos puede mencionarse el hidróxido de amonio, carbonato de amonio, trietanol-amina, hidróxido de calcio, óxido de magnesio, entre otros.

Por otra parte, hoy en día se están desarrollando materiales silicios amorfos y policristalinos para diversas aplicaciones como componentes ópticos, superconductores, nano-partículas utilizadas como cargas en adhesivos y pinturas, entre otros. Algunos métodos de obtención de estos materiales exigen técnicas complejas y de elevados costos. Generalmente, se emplea la fusión de los constituyentes del material, por ejemplo, la técnica de sílice pirogénica, ampliamente usada industrialmente. La ruta que sigue el método de sol-gel, por el contrario, se

basa en una mezcla de reactivos líquidos a nivel molecular, el cual permite obtener materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla, incluso a temperatura ambiente.

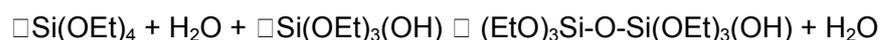
La tecnología sol-gel, utilizada para la producción de materiales cerámicos puros, se ha incrementado mucho en los últimos años [1-3] debido a que constituye una ruta muy práctica para la producción de nuevos materiales y con propiedades bien determinadas. Es una técnica muy útil en la síntesis de diversos materiales en sus variedades de fibras, polvos, esferas, películas, etc. [4]. Este método se utiliza para la obtención de materiales sólidos densos a partir de un líquido a temperatura ambiente, que generalmente es orgánico. Son necesarias diversas transformaciones químicas en los diferentes pasos de síntesis para la obtención de los precursores, los que finalmente por tratamiento térmico conducirán a la obtención del material deseado. Las principales ventajas de la vía sol-gel, como alta pureza de los compuestos iniciales (que se conserva en el producto), homogeneidad lograda en sistemas multicomponentes, bajas temperaturas de proceso, altas áreas superficiales asociadas a tamaños de partículas muy pequeños, menores temperaturas de sinterizado; hacen de este método de preparación uno de los que atrae mayor atención con respecto a los procesos convencionales. Pero su mayor éxito radica en la posibilidad de controlar las características de los materiales desde los estados iniciales de su producción. Esto introduce el concepto de manipulación molecular en la síntesis de óxidos, soportes de catalizadores, materiales cerámicos, vidrios, materiales compuestos, etc. [5]. En este contexto, la ruta sol-gel representa una opción promisoría para la elaboración de nuevos materiales, debido a las ventajas en costos que presenta en relación con los métodos tradicionales.

## **OBJETIVOS**

La técnica de sol-gel consiste en la reacción simultánea de la hidrólisis y de la condensación. En este proceso el sol del precursor, el tetraetilortosilicato (TEOS), en nuestro caso, se convierte en una red polimérica de gel. La hidrólisis parcial del TEOS tiene lugar cuando se mezcla con agua y etanol absoluto, produciéndose la siguiente reacción:



La condensación tiene lugar ya sea entre dos grupos OH o entre un grupo OH y un etoxy para formar un puente oxígeno más agua o etanol. Se representan a continuación:



En este proceso de sol-gel, la adición de una base o de un ácido cambia el pH del *sol*, influenciando en el proceso de condensación y tamaño de partícula final. En este punto nos centraremos en este trabajo buscando diferentes condiciones variando el pH, usando ácido

clorhídrico, ácido acético e hidróxido de amonio. Se evaluará, también, la obtención de la sílice con agitación y sin agitación, durante el agregado de un ácido. Finalmente, el sólido obtenido se lavará con etanol para estudiar le efecto de éste sobre las partículas obtenidas.

Las nanosilices fueron caracterizadas por TEM-EDX, DTA-TGA,  $S_{BET}$ , FT-IR, DRX, DRS, SEM y medidas de pH.

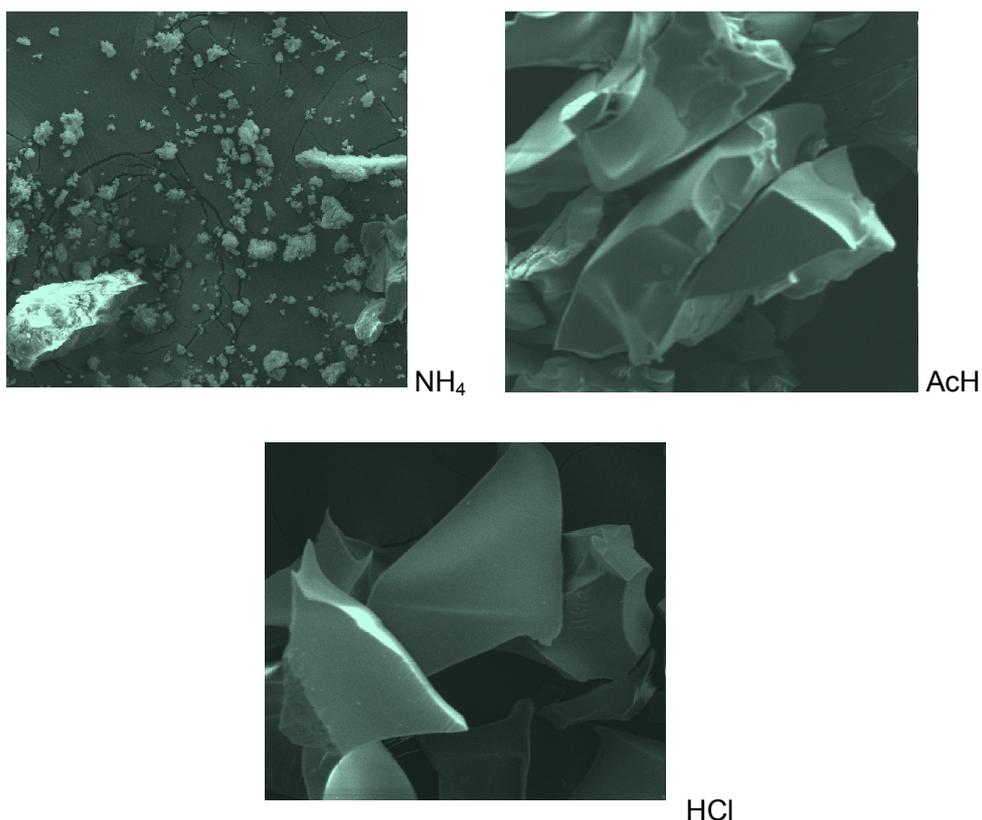
## **MATERIALES Y METODOS**

**Síntesis de sílice.** Fueron obtenidas por el método de sol-gel, bajo atmósfera de  $N_2$ . Se utilizó como precursor TEOS; etanol absoluto (99,9 %) y agua destilada. La relación  $H_2O/TEOS/EtOH$  fue igual a 4:1:1. Se usaron 3 modificantes del pH: HCl (concentrado) para un pH:2; ácido acético (AcH) para un pH: 4 e hidróxido de amonio ( $NH_4$ ) para un pH:6. En estos casos, se agregó una cantidad suficiente del modificante como para obtener el pH deseado. Para el caso particular del HCl, manteniendo el pH, se varió la síntesis de la sílice mediante ausencia y presencia de agitación. Además, se realizaron lavados a las diferentes sílices obtenidas. En todos los casos, el producto final se obtuvo por secado a temperatura ambiente. **Técnicas de Caracterización.** -Propiedades texturales: el área superficial de los sólidos ( $S_{BET}$ ) se determina mediante un equipo Micromeritics Accusorb 2100. -Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). Se usó un equipo Bruker IFS 66, midiendo en el rango de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , para obtener los espectros de distintas muestras preparadas en forma de pastillas en KBr. -Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS). El estudio por DRS de las muestras sólidas se realizó con un espectrofotómetro UV-visible Varian Super Scan 3, al cual se le adiciona una cámara de reflectancia difusa con esfera integradora de 73 mm de diámetro, con superficie interna de  $SO_4Ba$ . El equipo es de doble haz, con un rango de longitudes de onda entre 200 y 600 nm y registrador gráfico de barrido programable. La muestra en polvo se compacta en un portamuestra de teflón, que se cubre mediante una ventana circular de cuarzo, lográndose un espesor de muestra de 2 mm. -Difracción de rayos X (DRX). Los diagramas de rayos X se realizaron con un equipo Philips modelo PW-1714 con registrador gráfico de barrido incorporado. Se usó radiación  $Cu\ K_{\alpha}$  ( $\alpha=1,5417\text{ \AA}$ ), filtro de níquel, 30 mA y 40 kV en la fuente de alta tensión, ángulo de barrido ( $2\theta$ ) comprendido entre  $5^\circ$  y  $60^\circ$ , velocidad de barrido de  $1^\circ$  por minuto, amplitud de la escala horizontal de 1 cm por grado y de la escala vertical en 1000 cuentas por segundo. -Microscopía electrónica de barrido (SEM); Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y EDX. El equipo utilizado en este estudio fue un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL, modelo JEM-2010. Sobre el portamuestra de rejilla se colocó una película de acetato butirato de celulosa disuelto en acetato de etilo, y para formar agujeros se colocaron gotas de glicerina. Finalmente se colocó una película de carbón para aumentar la resistencia.

Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA) Para tal fin se utilizó un equipo Shimadzu DT50 y las experiencias se llevaron a cabo en atmósfera de argón o nitrógeno, usando 20-25 mg de sólido y una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto. Se usó  $\alpha$ -alúmina como referencia. El rango de temperatura estudiada fue de 25 a 700 °C. Debe aclararse que por razones de espacio no se presentan todas las técnicas de caracterización usadas.

## RESULTADOS y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra imágenes de SEM de partículas de sílice obtenidas por el método del sol-gel, usando pH distintos para su síntesis: HCl (concentrado) para un pH:2; ácido acético (AcH) para un pH: 4 e hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4$ ) para un pH:6. Puede observarse que para el caso de usar HCl y AcH, las partículas presentan superficies lisas y aristas redondeadas bien definidas sugiriendo una formación homogénea y uniforme. El espectro de microanálisis EDX realizado sobre las partículas (no mostrado) presenta sólo los picos del silicio y del oxígeno.



**Figura 1.** Micrográficas SEM para sílice obtenida a partir de diferentes modificantes del pH Para las partículas obtenidas con  $\text{NH}_4$  (Figura 1) las mismas no son homogéneas respecto a su morfología. Por ello se continuará con la síntesis que usa HCl, obteniendo el mismo pH que en los casos previos (2, 4 y 6, respectivamente) agitando y en ausencia de la misma para observar

los cambios que podrían producirse. Para ello, primero se observará el comportamiento a través de la medida de  $S_{BET}$  y de micrografías SEM (Figura 2). En la Tabla 1 se presenta la nomenclatura de la Figura 2 y los datos  $S_{BET}$  de las mismas muestras.

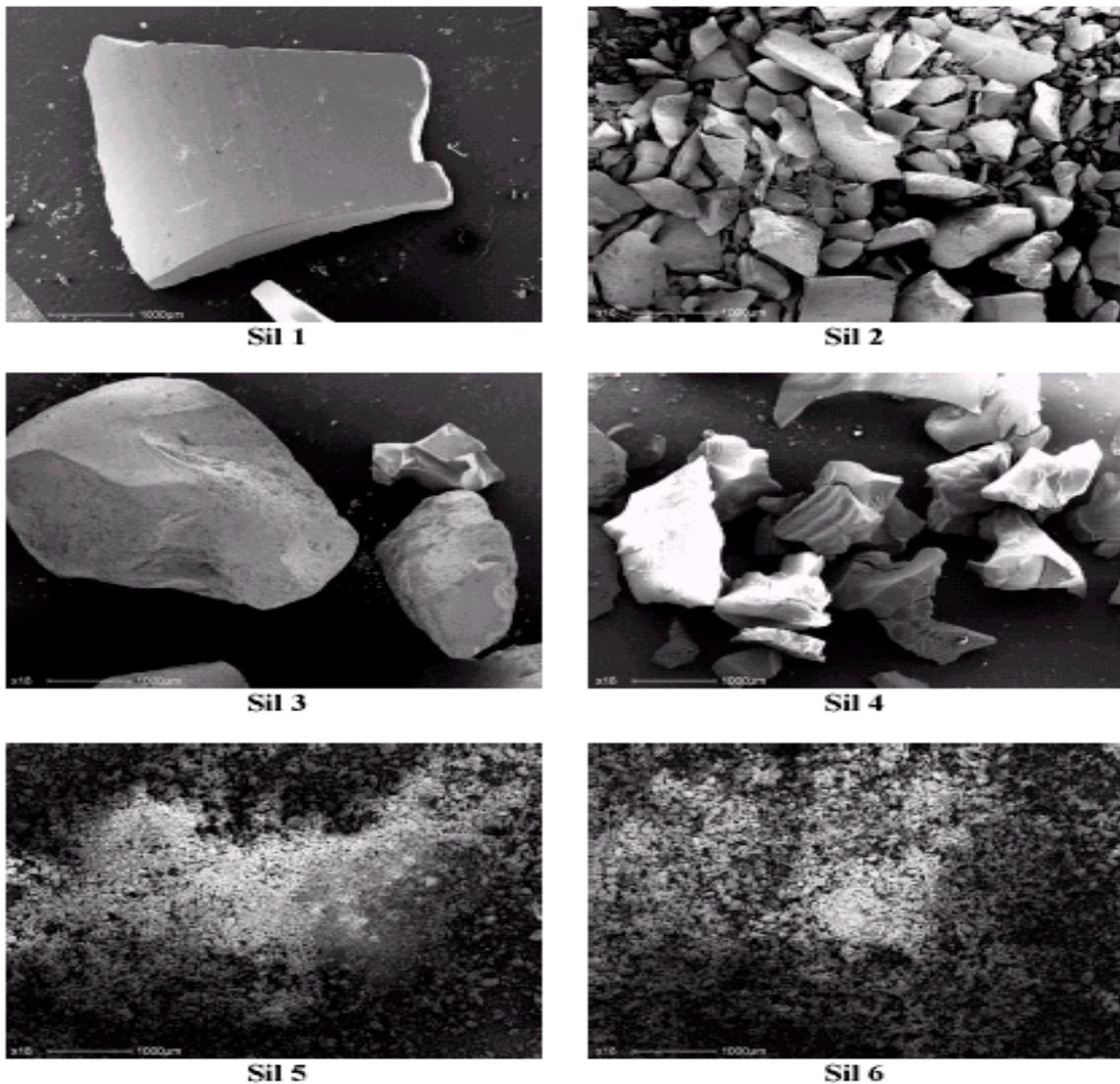
**Tabla 1.**  $S_{BET}$  para distintos pH

<b>Muestra</b>	<b>pH HCl (c)</b>	<b><math>S_{BET}</math> <math>m^2/g</math></b>
Sil 1	2	527
Sil 2 (c/a)	2	210
Sil 3	4	303
Sil 4 (c/a)	4	331
Sil 5	6	395
Sil 6 (c/a)	6	352

En una primera observación en la Figura 2, podemos decir que aquellas síntesis con agitación presentan un particulado más pequeño, independientemente del pH usado. Pero es destacable la diferencia de tamaño de partículas de sílice cuando el pH es mayor. Por otra parte, es notable la variación del área superficial, cuyo comportamiento no sigue un lineamiento respecto de la cantidad de HCl usado y de la variable de agitación. Si se observan las muestras para un pH de 2, cuando se usa agitación el área obtenida es casi el 50% menor que cuando la síntesis se produce sin movimiento. Cuando el pH es 4, la variación de área es de 303 a 331  $m^2/g$  (c/a) muy semejante al caso de pH igual a 6, 395 a 352  $m^2/g$ , respectivamente. Podría asumirse que estos casos presentan una microporosidad intra-partícula muy parecida que los diferencia de las muestras con pH 2, con y sin agitación donde podría suponerse que la microporosidad se debe a la unión entre intra- y extra-partículas de sílice.

Para continuar con la caracterización de las partículas de sílice, presentadas en la Tabla 1, se realizaron análisis térmicos (cuyos diagramas no son presentados en este trabajo). Los resultados pueden resumirse en la siguiente forma ya que todos los análisis obtenidos fueron similares: desde temperatura ambiente hasta 150 °C puede apreciarse un pico endotérmico originado por la evaporación del agua y del alcohol atrapado en la estructura de los poros de la sílice obtenida mediante sol-gel.

También se encuentran dos pequeños picos endotérmicos (a 175 °C y 225 °C, respectivamente), que se deben a la descomposición de residuos orgánicos que se forman durante el proceso de gelificación y se solapan con la ancha curva exotérmica presente entre 170 °C y 450 °C.



**Figura 2.** Micrográficas obtenidas mediante SEM

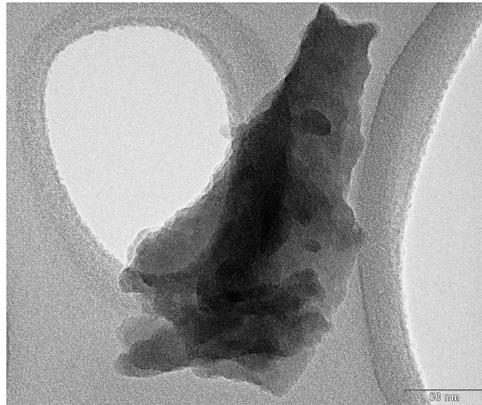
Esta puede deberse a la sinterización de los microporos, intra- y extra- partícula, de la sílice formada. De acuerdo a Wunderlich et al. [5], solapada bajo esta gran banda se encuentra, a 265 °C, una banda relacionada al agua unida químicamente.

Continuando con las caracterizaciones de las partículas de sílice obtenidas de acuerdo a las diferentes variables a las cuales fue sometida la síntesis de sol-gel, las mismas se harán mediante TEM-EDX, con el objetivo de determinar morfología y tamaño de partícula.

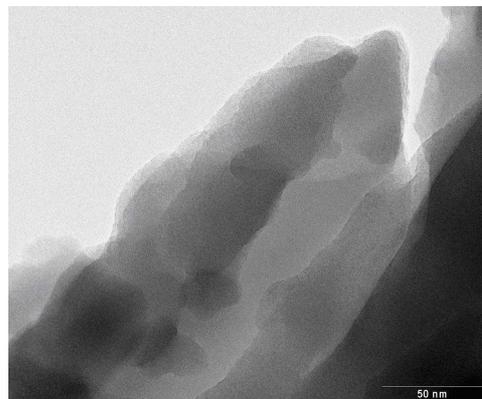
En la Figura 3 y 4 se muestran las micrográficas TEM (50 nm) para partículas de sílice que fueron obtenidas agregando HCl, sin agitación y con la cantidad de agua de la síntesis descrita en la sección experimental (SA1) y aumentando el contenido de agua (SA2). La morfología de

las partículas es muy semejante: alargada y sin formas definidas, manteniendo en ambos casos, aglomeración de las mismas.

En la Figura 5 se presenta una micrografía TEM (100 nm) y su correspondiente análisis atómico (63,13 % de oxígeno y 36,87 % de silicio, respectivamente). En este caso (SA3) se sintetizó la sílice a partir de la relación dada en la sección experimental, usando HCl (pH2), sin agitación durante el agregado del ácido y sin lavar con etanol durante el proceso de gelificación.



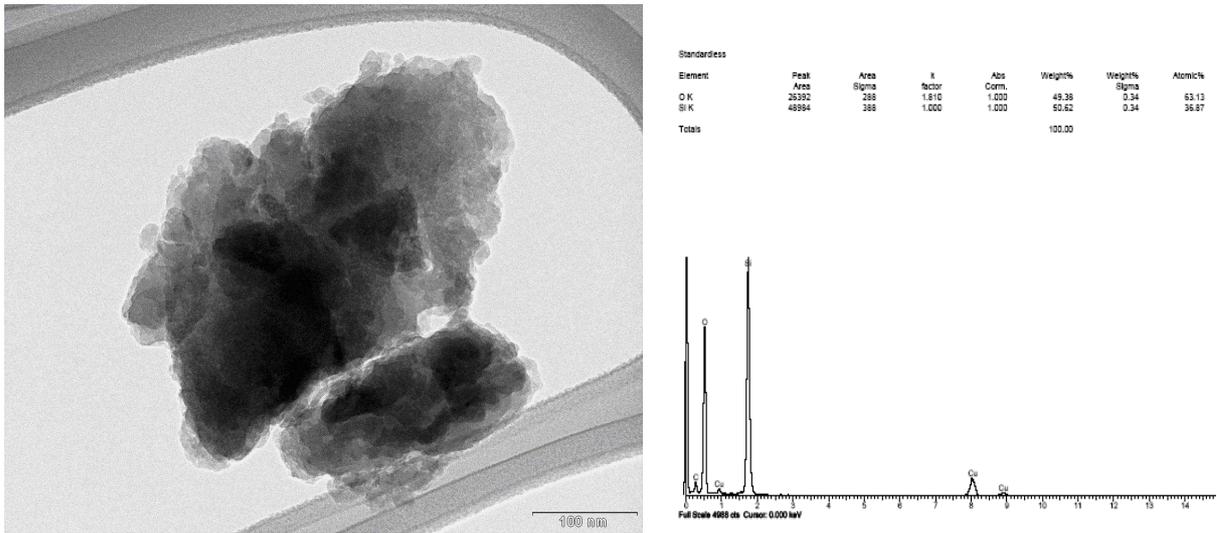
**Figura 3.** Micrografía TEM del ensayo SA1



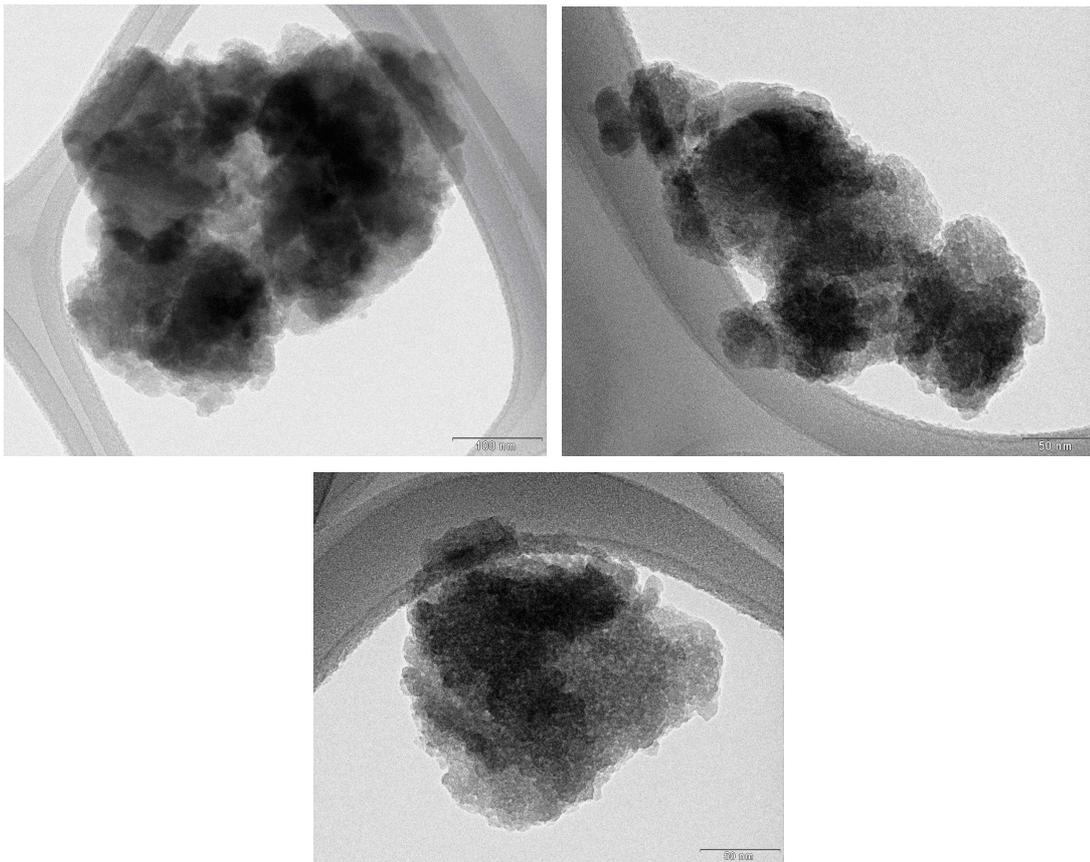
**Figura 4.** Micrografía TEM del ensayo SA2

La morfología es no homogénea y el tamaño estimado de de 50 nm con presencia de aglomerados.

En la Figura 6 se presentan 3 micrografías, a 100 y 50 nm de la muestra SA4, aquí se procedió de la misma forma pero con la diferencia que el sólido comenzó a lavarse con etanol después de unas horas de su formación. Los lavados continuaron durante una semana, cada 8 h. Es interesante observar como la inhomogeneidad del caso anterior no se presenta y las partículas comienzan a tomar forma esférica y a reducir su tamaño, algunas alrededor de 10 nm de diámetro, aunque pueden observarse algunas aglomeraciones



**Figura 5.** Micrografía TEM y el correspondiente análisis EDX de la síntesis SA3



**Figura 6.** Micrografías TEM de la síntesis SA4

## **CONCLUSIONES**

Este trabajo representa una nueva propuesta para la síntesis de materiales con aplicaciones tecnológicas que tengan procesos fáciles y de bajos costos para los pequeños empresarios de nuestra región. La sustitución de sílice pirogénica por sílice obtenida por sol-gel es uno de los propósitos de esta investigación en los diferentes usos de aquella, altamente costosa. Si se logra la aplicación en algún uso tecnológico habrá tenido sentido todo el esfuerzo realizado.

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Hench, L., West, J., Chem. Rev. 90 (1990) 33.
2. Sakka, S, J. Non Cryst. Solids 15 (1995) 653.
3. Turner, C. W., Ceramic Bull, 70 (1991) 1487.
4. Okada, K., Otsuka, N., in Ceramic Transactions, Vol 6: Mullite and Mullite Matrix Composites. Eds. Somiya, Davis, Pask, Am. Ceram. Soc. (1990).
5. Okada, K., Otsuka, N., Ceramic Bull. 70 (1991) 1633.
6. W. Wunderlich, P. Padmaja, K.G.K. Warriar, J. European Ceramic Society 24 (2004) 313.