

Análisis de las reacciones de hidrólisis y condensación en muestras de sílica xerogeles usando espectroscopía infrarroja

C. Araujo-Andrade, G. Ortega-Zarzosa, S. Ponce-Castañeda y J.R. Martínez
Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de San Luis Potosí
 78000 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico

F. Villegas-Aguirre
Facultad de Física e Inteligencia Artificial, Universidad Veracruzana

F. Ruiz
Instituto de Física "Manuel Sandoval Vallarta", Universidad Autónoma de San Luis Potosí
 78000 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico

Recibido el 30 de mayo de 2000; aceptado el 18 de agosto de 2000

Utilizando espectroscopía infrarroja se analizaron las reacciones de hidrólisis y condensación en muestras de sílica xerogeles, preparadas con una razón molar de $H_2O/TEOS = 1$. La razón de hidrólisis es relacionada a las diferentes especies formadas en las etapas primarias del proceso de gelación. Se determinó el comportamiento de las diferentes especies formadas, tanto siloxanos como grupos orgánicos, durante la transición gel a vidrio.

Descriptor: Sol-gel; espectroscopía infrarroja; estructura; vidrios

The hydrolysis process and the condensation reaction in silica sol-gel prepared samples under stoichiometric molar ratio $H_2O/TEOS = 1$ were followed using infrared spectroscopy. The ratio of hydrolysis was ascribed to the different species formed at the early stages of the gelation process. The behavior of the different species (siloxane network as well as the organic side groups) during gel to glass transition, was determined from the FT-IR results.

Keywords: Sol-gel; infrared spectroscopy; structure; glasses

PACS: 81.20.Fw; 63.50.+x; 61.43.Fs

1. Introducción

En los últimos quince años el método sol-gel ha recibido mucha atención debido a la facilidad para sintetizar vidrios silicatos. Una gran variedad de estudios científicos han sido realizados. Sin embargo, a la fecha, a pesar de que se han realizado algunos análisis detallados acerca de la conformación de la estructura, mientras las reacciones químicas involucradas se llevan a cabo y se han propuesto algunas especies como productos de la hidrólisis de los alcóxidos [1-3], no ha quedado completamente entendida la relación entre la estructura y los procesos de hidrólisis y condensación.

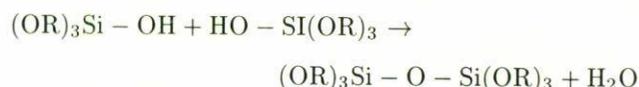
Algunas de las principales variables en los procesos de polimerización de alcóxidos (la secuencia de hidrólisis y condensación) son: *i*) el tipo de alcóxido y su funcionalidad, *ii*) el tipo de catalizador (OH^- o H^+), y *iii*) la razón agua/alcóxido (R). Estas variables controlan la polimerización a través del crecimiento y agregación de especies sol/silicato a través de la transición desde un sol hasta el estado gel [4].

Las reacciones de hidrólisis de alcóxidos ocurren por ataque nucleofílico de los átomos de oxígeno del agua sobre los átomos de silicio [4]. Los mecanismos utilizados para explicar tanto la química de la hidrólisis y la condensación son sustitución nucleofílica y adición nucleofílica. En las reaccio-

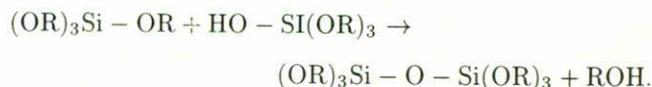
nes de hidrólisis un ion hidroxilo ataca a un átomo de metal como se ilustra en la siguiente reacción:



Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden ligarse en una reacción de condensación tal como



o



Como se observa en la relación anterior, la condensación libera una pequeña molécula, tal como agua o alcohol. Conforme este tipo de reacción se lleva a cabo la sílica tiende a formar moléculas de forma lineal que ocasionalmente se entrecruzan, estas cadenas de moléculas se entrelazan y forman ramificaciones adicionales dando como resultado una red tridimensional (polimerización). La hidrólisis y condensación se llevan a cabo en un solvente mutuo, tal como el etanol.

Ha quedado demostrado que el uso de la espectroscopía de absorción infrarroja provee información de las propieda-

TABLA I. Asignación de vibraciones infrarrojas para las bandas obtenidas en las muestras de sílica xerogeles.

Banda	Frecuencia	Grupo	Ref.
1	~ 450	Si-O-Si (R)	[14]
2	570		[1]
3	~ 850	Si-O-Si (B)	[14]
4	900-980	Si-(OH)	[6]
5	1000-1250	Si-O-Si (S)	[15]
6	1250-1500	C-H	[3, 13]
7	~ 1650	H ₂ O	[16]
8	2830-3000	C-H	[3, 13]
9	3000-3750	O-H	[16]

des estructurales y composicionales del SiO₂ [5-11]. Esta técnica es apropiada para seguir la reacción de sol a gel y la conversión de gel a vidrio, debido a que esta técnica nos da información de la estructura de la red de siloxanos al igual que los grupos orgánicos. Aunque algunos autores han analizado la evolución de la sílica-gel en sus etapas iniciales mediante espectroscopía IR (Ref. 8 y las citadas ahí), Raman y NMR [3, 12]; la complejidad de los procesos químicos y físicos en la transición sol-gel ha evitado un completo entendimiento de los detalles estructurales de la evolución de TEOS a sílica-gel.

Partiendo de las reacciones de hidrólisis y condensación expuestas anteriormente y tomando en cuenta las especies químicas esperadas como productos y subproductos de tales reacciones, es posible correlacionar los cambios en las bandas de absorción IR con la ausencia, presencia y evolución de estas especies químicas. La Tabla I describe los rangos de frecuencias de absorción IR y su asignación, de acuerdo a la literatura, para las especies químicas participantes. Las reacciones de hidrólisis y condensación así como la evolución estructural pueden ser analizadas en términos de las bandas indicadas.

El principal objetivo de este trabajo fue tratar de determinar el comportamiento de las diferentes especies (redes siloxanos así como los grupos orgánicos) durante la transición de gel a vidrio, analizando los cambios observados en los espectros de absorción IR de los xerogeles. Para lograr lo anterior la hidrólisis del sistema TEOS, agua y etanol fue seguida por espectroscopía FTIR. La razón de hidrólisis está en relación directa con el contenido de agua. En bajas cantidades de agua la hidrólisis es incompleta, mientras que para mayores cantidades de agua la razón de hidrólisis se incrementa. Esta razón se relaciona con aspectos estructurales que pueden ser seguidos mediante espectroscopía IR [5, 6]. En trabajos previos hemos analizado la evolución estructural de sílica-gel, concluyendo que existen diferentes poblaciones de estructuras que incluyen-cadenas lineales y anillos de *n*-miembros, dependiendo de las condiciones de preparación de las soluciones iniciales [7, 8]. En esta evolución las primeras etapas

TABLA II. Tiempos de gelación de T₁ a T₈ para una muestra con composición de R = 1.

T ₁	45 horas después de ser preparada la solución
T ₂	0.5 horas después de la primera
T ₃	4 horas después de la segunda
T ₄	4 horas después de la tercera
T ₅	20 horas después de la cuarta
T ₆	48 horas después de la quinta
T ₇	22 horas después de la sexta
T ₈	71 horas después de la séptima

del proceso de gelación son determinantes para la conformación estructural final. En esas etapas de gelación la hidrólisis y condensación son de principal importancia.

2. Procedimiento experimental

Para seguir apropiadamente los procesos de hidrólisis y condensación se usó una relación molar de agua a TEOS fuera de estequiometría. Las muestras de SiO₂ fueron preparadas mezclando tetraetilortosilicato (TEOS), agua y etanol. Se utilizó una razón molar constante de etanol:TEOS de 4:1 y una razón molar de agua a TEOS (R) fuera de estequiometría de R = 1. Las soluciones fueron preparadas mezclando el TEOS y el etanol separadamente; una solución homogénea de todos los componentes fue obtenida mezclando los compuestos con agua, durante 15 minutos usando un agitador magnético. Para reducir los tiempos de gelación, la solución fue catalizada con HF. La relación molar de HF a TEOS fue de 0.015. El HF fue mezclado con agua y el proceso de gelación se llevó a cabo a temperatura ambiente. Cuando la viscosidad que acompaña a la gelación alcanzó un valor específico, tal que la fase sólida empezó a hacerse evidente, se prepararon muestras que fueron secadas en condiciones atmosféricas normales. Varias muestras fueron preparadas bajo las mismas condiciones a diferentes tiempos de gelación. El tiempo en el cual las muestras y los espectros IR fueron obtenidos corresponde al orden de horas entre uno y otro. Los tiempos de gelación son indicados en la Tabla II. Los espectros infrarrojos (IR) fueron obtenidos en un espectrómetro infrarrojo Nicolet modelo Avatar 360 FT-IR usando la técnica de reflectancia difusa (DR), para lo cual 0.05 gr. de muestra en polvo fue mezclada con 0.3 gr. de KBr.

3. Resultados y discusión

La Fig. 1 muestra un conjunto de mediciones IR en el intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹ para diferentes tiempos de gelación. Las bandas 1, 3 y 5 son adscritas a la presencia de una red de siloxanos Si-O-Si. Como podemos ver, estas bandas sufren cambios significativos en su forma e intensidades relativas, conforme transcurre el tiempo de gelación. Específicamente

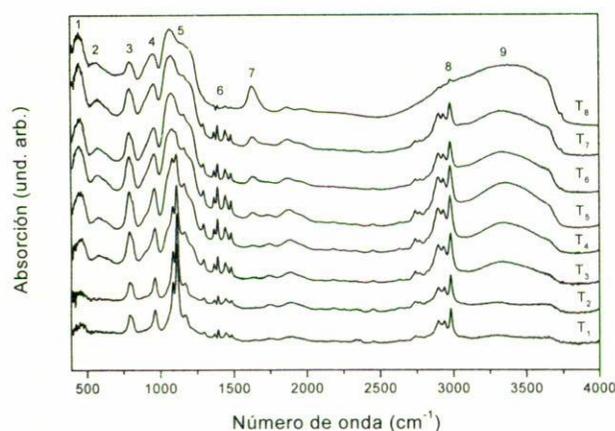


FIGURA 1. Espectros de absorción infrarroja para muestras con composición de $R = 1$ para los tiempos de gelación de T_1 a T_8 .

la banda 5, asignada a estiramiento de los enlaces Si-O-Si, evidencia una notable evolución, que cambia de tres bandas agudas y bien definidas hacia la bien conocida banda ancha posicionada en 1080 cm^{-1} . Como esta banda está fuertemente correlacionada a la conformación de la red de óxidos, daremos una detallada explicación de esta evolución en párrafos posteriores. Las bandas de absorción IR 6 y 8 corresponden a la presencia de grupos C-H [3, 13]; en realidad estas bandas están compuestas por varios picos agudos. Podemos ver como estas bandas o picos son difícilmente apreciables para T_1 , empezando a ser prominentes en T_3 , disminuyendo después de T_4 , y finalmente desapareciendo para T_8 .

Las bandas 6 y 8 son indicadores de la presencia de moléculas de etanol y TEOS, estas últimas en forma no hidrolizada y parcialmente hidrolizada, por lo tanto las intensidades relativas de estas bandas dependen de la población de dichas especies. Es bien sabido que la razón de evaporación del etanol es muy alta en condiciones atmosféricas, por lo tanto, la presencia de etanol molecular puede ser despreciada para bajos y altos tiempos de gelación (para medianos tiempos de gelación existen moléculas de etanol como subproducto de las reacciones involucradas) y las bandas 6 y 8 corresponderían únicamente a la presencia de moléculas de TEOS. La banda 7, asignada a agua molecular, muestra un incremento monotónico en su intensidad de acuerdo al tiempo de gelación. Como hemos mencionado anteriormente, el etanol y el agua son subproductos de las reacciones de hidrólisis y condensación; sin embargo, mientras que las moléculas de etanol son fácilmente evaporadas, el agua molecular permanece atrapada en los poros de la red del óxido aun para largos tiempos de gelación. Las bandas 4 y 9 tienen un comportamiento similar a la banda 7; ambas bandas muestran un incremento en su intensidad conforme transcurre el tiempo de gelación. Estas bandas están directamente relacionadas a grupos OH, la banda 4 está asignada a vibraciones de grupos Si-(OH) y la banda 9 corresponde a vibraciones de enlaces O-H. Ha sido reportado por muchos autores que la sílica gel está cubierta por grupos OH [3, 4, 6, 7]. Con base en lo dicho

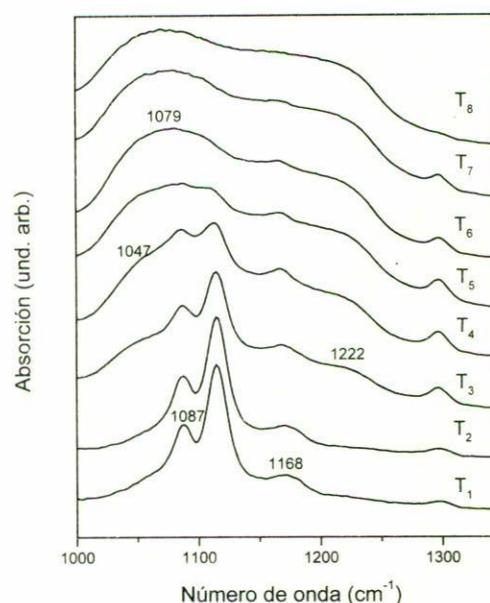


FIGURA 2. Espectros de absorción infrarroja en la escala reducida de 1000 a 1350 cm^{-1} para el conjunto de muestras de la Fig. 1.

anteriormente las bandas 4, 7 y 9 podrían ser usadas para evaluar indirectamente el grado de polimerización, la porosidad, el área superficial y la densidad de los geles. Por ejemplo, de la figura podemos ver que para las primeras etapas en el proceso de gelación, cuando la reacción de hidrólisis es todavía incompleta, sólo pocas moléculas de agua están atrapadas en el gel. Además sabemos que cuando las muestras son tratadas térmicamente las intensidades de las bandas 4 y 9 disminuyen considerablemente y la banda 7 desaparece completamente indicando una densificación del gel.

La banda localizada alrededor de 560 cm^{-1} , indicada por el número 2, es atribuida a la deformación de anillos siloxanos de cuatro miembros (ciclotetrasiloxanos). Debido a que los ciclotetrasiloxanos son estables durante los procesos de hidrólisis [4], ellos pueden constituir una gran fracción de las especies oligoméricas presentes en los sistemas derivados de TEOS. Observando esta banda podemos ver que la población de estructuras del tipo de anillos de cuatro miembros, y que son producidas en las primeras etapas de las reacciones de hidrólisis y condensación, se incrementan conforme transcurre el tiempo de gelación y este tipo de estructuras permanece en los geles de SiO_2 resultantes.

Como hemos mencionado anteriormente, la banda de 1000 a 1350 cm^{-1} (ver Tabla I) merece especial atención. La Fig. 2 muestra los espectros IR en este intervalo. Esta banda está compuesta, en sus primeras etapas, por tres agudas y bien definidas bandas, todas ellas asignadas al TEOS. En 1087 cm^{-1} (estiramiento asimétrico de enlaces C-O), 1116 cm^{-1} (estiramiento asimétrico de enlaces C-O) y 1168 cm^{-1} (balanceo de CH_3). De la figura podemos observar que conforme el tiempo de gelación se incrementa, las intensidades de estas bandas disminuyen para finalmente de-

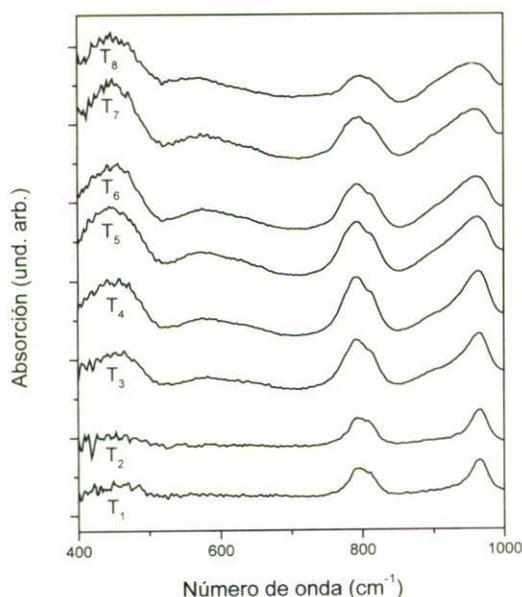


FIGURA 3. Espectros de absorción infrarroja en la escala reducida de 400 a 1000 cm^{-1} para el conjunto de muestras de la Fig. 1.

saparecer, al mismo tiempo algunas nuevas bandas comienzan a aparecer en 1047 cm^{-1} (estiramiento simétrico de enlaces C-O en grupos Et-OH), 1079 cm^{-1} (estiramiento simétrico de enlaces Si-O-Si) y 1222 cm^{-1} . La banda en 1047 cm^{-1} indica la formación de etanol; la aparición de esta banda coincide con la disminución de la banda asignada a TEOS. Los picos en 1079 cm^{-1} y en 1222 cm^{-1} indican la formación de especies Si-O-Si y dan información acerca de los procesos de condensación y polimerización. El pico en 1079 cm^{-1} está asociado a la banda principal en la estructura del SiO_2 y corresponde al estiramiento asimétrico de O-Si-O, movimiento en el cual un átomo O adyacente se mueve en fase con cada uno de los otros. El pico alrededor de 1222 cm^{-1} ha sido descrito como otro estado vibracional del modo principal TO. Es importante mencionar que el TEOS, el etanol y el SiO_2 tienen adicionalmente bandas en números de onda menores que 1000 cm^{-1} [3].

En la Fig. 3 mostramos un espectro IR en el intervalo de 400 a 1000 cm^{-1} , en el cual se observan los detalles de las bandas 1 a la 4. Aun cuando algunas de estas bandas han sido comentadas en párrafos anteriores, su evolución merece una observación más detallada. Las intensidades de las bandas 1 y 2 se incrementan de acuerdo al tiempo de gelación, indicando que la población de enlaces Si-O se está incrementando; esto significa un incremento en la población de las especies de siloxanos. La presencia de anillos de cuatro miembros (banda 2) implica que este tipo de estructuras se producen en las etapas primarias de las reacciones de hidrólisis y condensación de alcoxisilanos y son retenidas en los geles de SiO_2 resultantes. La banda número 3 tiene contribuciones debidas al TEOS en los picos en 785–790 cm^{-1} debidas a estiramientos asimétricos de SiO_4 y en 810 cm^{-1} debidos a balanceo de

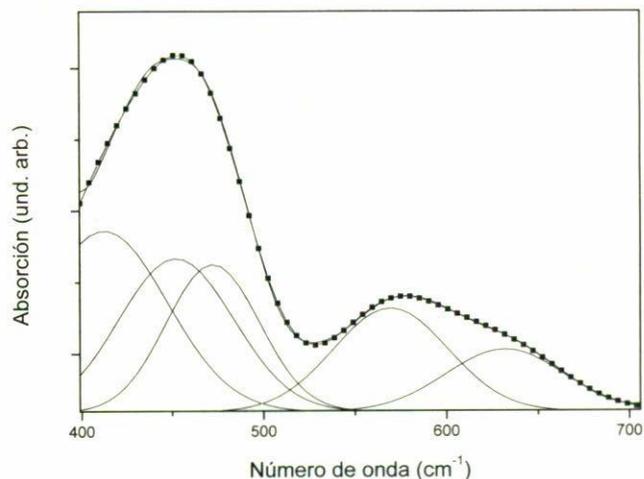


FIGURA 4. Descomposición del espectro infrarrojo en el intervalo de 400 a 700 cm^{-1} para la muestra T_4 .

enlaces de Si-O-C; este pico tiende a decrecer conforme el pico en 880 cm^{-1} asignado al etanol se incrementa. La formación de etanol es simultánea al corrimiento en la frecuencia de la banda 4 de 964 cm^{-1} a 954 cm^{-1} , indicando la formación de silanoles (Si-OH). El decremento de la banda en 720–853 cm^{-1} va acompañada con un relativo incremento del pico en 799 cm^{-1} indicando la formación de enlaces Si-O; este pico es asignado a movimientos de flexión de enlaces de Si-O-Si (estiramiento simétrico). La región entre 950–970 cm^{-1} , en la cual coinciden absorciones correspondientes a especies silanoles (Si-OH) y TEOS (balanceo de CH_3) es de especial interés. El pico en esta región, como ha sido descrito anteriormente, aparece corrido a números de onda menores durante la hidrólisis; pero hay dos picos en esta región, el pico del TEOS debido a balanceo de CH_3 en 964 cm^{-1} decrece con el subsecuente crecimiento de estiramiento Si-O en aproximadamente 954 cm^{-1} . Este hecho está en acuerdo con el comportamiento de la banda principal discutida anteriormente indicando cómo es el proceso de hidrólisis.

La banda centrada en 450 cm^{-1} y en 600 cm^{-1} tienen tres y dos componentes respectivamente, como puede ser observado en la Fig. 4, donde se muestra una descomposición detallada de dichas bandas en intervalo de 400 a 700 cm^{-1} para la muestra T_4 . El espectro fue descompuesto en cinco bandas de absorción, las cuales dan el mejor ajuste a los datos experimentales. La curva continua corresponde a las absorciones medidas y la curva a cuadros es la suma de las cinco bandas de absorción (curvas sólidas) obtenidas de la descomposición. Las componentes están localizadas en 412, 452 y 475 cm^{-1} para la banda centrada en 450 cm^{-1} , y 577 y 631 cm^{-1} para la banda centrada en 600 cm^{-1} . Estas componentes son asignadas a etanol (412 cm^{-1}), TEOS (deformación de enlaces O-C-C) (475 cm^{-1}), formación de Si-O-Si (450 cm^{-1}), anillos siloxanos de cuatro miembros (575 cm^{-1}) y una deformación de anillos siloxanos de tres miembros (630 cm^{-1}) [10].

4. Conclusiones

Hemos analizado las reacciones de hidrólisis y condensación mediante espectroscopía infrarroja usando una relación molar para $H_2O/TEOS$ fuera estequiometría. Bajos valores de R provocan la retención de grupos alcoxilos en el xerogel, como es indicado por ejemplo, por los modos de deformación y escisores en 1453 cm^{-1} , que se correlacionan con las intensas bandas de estiramiento en la región del espectro de 2800 a 3000 cm^{-1} . Para valores pequeños de R los picos de absorción asignables a vibraciones de enlaces C-H en grupos -OEt son observados alrededor de 3000 y $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. La presencia de estas bandas indican que los grupos -OEt son retenidos en el gel debido a una incompleta hidrólisis del TEOS. La remoción de substituyentes orgánicos es evidente en el espectro IR. Hay que notar la disminución de las intensidades relativas en las bandas agudas cerca de 2900 y 1400 cm^{-1} (asignadas a vibraciones de estiramiento de enlaces C-H y C-O, respectivamente) y el hombro en 1160 cm^{-1}

asignado a varias vibraciones de estiramiento M-OR. Los resultados muestran una rápida desaparición del TEOS, aunque la hidrólisis puede estar incompleta en estos estados. En efecto, la condensación inicia mientras la hidrólisis aún está en progreso. Una variedad de especies, tales como redes de siloxanos al igual que grupos orgánicos son formados en este proceso, de las cuales, podemos remarcar las siguientes: Encontramos que mientras el TEOS y etanol están presentes se inicia la formación de enlaces Si-O-Si tal como se indicó en la discusión del comportamiento de la banda centrada en alrededor de 450 cm^{-1} . Al mismo tiempo que aparecen los enlaces Si-O-Si, una banda centrada en alrededor de 600 cm^{-1} aparece simultáneamente; esta banda es asignada a algunos oligosilsesquioxanos, los cuales están compuestos de ciclotetrasiloxanos y ciclotrisiloxanos. Nuestros resultados también muestran evidencias que las especies producidas en las etapas primarias del proceso de gelación permanecen durante la conformación de la estructura final.

-
1. H. Yoshino, K. Kamiya, and H. Nasu, *J. Non-Cryst. Solids* **126** (1990) 68.
 2. M.C. Matos, L.M. Ilharco, and R.M. Almeida, *J. Non-Cryst. Solids* **147-148** (1992) 232.
 3. C.A.M. Mulder and A.A.J.M. Damen, *J. Non-Cryst. Solids* **93** (1987) 169.
 4. C.J. Brinker and G.W. Scherer, in *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, (Academic, New York, 1990).
 5. S. Sakka and K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids* **48** (1982) 31.
 6. A. Duran, C. Serna, V. Fornes, and J.M. Fernández-Navarro, *J. Non-Cryst. Solids* **82** (1986) 69.
 7. J.R. Martínez *et al.*, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 7511.
 8. J.R. Martínez *et al.*, *Rev. Mex. Fís.* **44** (1998) 575.
 9. C.J. Brinker, D.R. Tallant, E.P. Roth, and C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* **82** (1986) 117.
 10. O.K. Johanson and C-L. Lee, in *Cyclic monomers*, edited by K.C. Frisch, (Wiley, New York, 1971).
 11. G. Lucovsky, M.J. Mantini, J.K. Srivastava, and E.A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol. B* **5** (1987) 530.
 12. C.W. Turner and K.J. Franklin, *J. Non-Cryst. Solids* **91** (1987) 402.
 13. P.P. Phulé, *J. Mater. Res.* **8** (1993) 334.
 14. F.L. Galeener, *Phys. Rev. B* **19** (1979) 4292.
 15. P.N. Sen and M.F. Thorpe, *Phys. Rev. B* **15** (1979) 4030.
 16. G. Orcel, J. Phalippou, and L.L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids* **88** (1986) 114.