

# Mapeo estructural de sílica xerogel utilizando espectroscopía infrarroja

J.R. Martínez

*Facultad de Ciencias*

*Universidad Autónoma de San Luis Potosí*

*78000, San Luis Potosí, S.L.P., México*

F. Ruiz

*Instituto Potosino de Investigación en Ciencia y Tecnología*

*78216, San Luis Potosí, S.L.P., México*

*(En receso sabático de la UASLP)*

Recibido el 13 de marzo de 2001; aceptado el 30 de noviembre de 2001

Usando espectroscopía infrarroja analizamos los cambios estructurales de muestras de  $\text{SiO}_2$  preparadas con diferentes concentraciones de agua, por el método sol-gel. Muestras de Sílica xerogeles fueron preparadas a partir de soluciones alcohólicas de tetraetilortosilicato (TEOS) con diferentes razones molares de  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ . Las bajas razones molares de agua a TEOS impiden una hidrolización completa, conduciendo a estructuras oligoméricas, mientras que altas razones molares de agua a TEOS favorecen una hidrolización completa, facilitando el entrecruzamiento de cadenas poliméricas y produciendo una red tridimensional interconectada de siloxanos.

*Descriptores:* Sol-gel; vidrios silicatos; estructura; espectroscopía infrarroja.

Infrared spectroscopy has been used to analyse structural changes in samples prepared by the sol-gel method. Silica xerogels powders were prepared from tetraethylorthosilicate (TEOS), distilled water, and ethanol with different  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  molar ratios. A low water to TEOS molar ratio gives an incomplete hydrolysis of the TEOS molecules and yielding to oligomeric structures, whereas a high water to TEOS molar ratio yield to a full hydrolyzation facilitating the cross-linking of polymeric chains and producing a three-dimensional interconnection of siloxanes.

*Keywords:* Sol-gel; silicate glasses; structure; infrared spectroscopy.

PACS: 01.50.Pa; 81.20.Fw; 61.43.Fs

## 1. Introducción

La espectroscopía infrarroja representa una buena técnica para el estudio y caracterización de materiales, aunque su uso requiere realizar interpretaciones que van más allá de un cálculo directo de la estructura de los espectros observados, a pesar de ser una de las pruebas estructurales más directas de sólidos no cristalinos; esto, debido a que el número de parámetros estructurales es muy grande, por lo que se requiere utilizar técnicas complementarias, como espectroscopía Raman, resonancia magnética nuclear y difracción de rayos-X, entre otras, para obtener una información más precisa de la estructura del material. Sin embargo, la absorción infrarroja puede resultar una técnica poderosa cuando se utilizan procedimientos que permiten aumentar el número de observables, facilitando así la interpretación estructural de los espectros [1]. En particular esta espectroscopía nos permite entender la conformación de la estructura del  $\text{SiO}_2$ . En este trabajo presentamos interpretaciones de las bandas de absorción de sílica xerogel, mismas que pueden servir como referencia a los interesados en estudiar la estructura atómica local de silicatos y/o vidrios silicatos. La sílica estudiada en este trabajo fue preparada por la técnica sol-gel utilizando diferentes razones molares de  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ , a fin de propiciar diferencias estructurales. El espectro de absorción infrarroja permite entender la conformación de la estructura del  $\text{SiO}_2$  y obtener información del tipo de enlaces químicos involucrados en la estructura del  $\text{SiO}_2$ , así como la estequiometría del compuesto.

El método sol-gel para preparar vidrios de óxidos a través de la hidrólisis y condensación de óxidos metálicos tiene grandes ventajas, tales como alta pureza, homogeneidad y bajas temperaturas de procesamiento comparadas con las técnicas convencionales de altas temperaturas. Las reacciones de hidrólisis de los alcóxidos puede ser controlada a través de los parámetros de formación, para formar polímeros metaloxanos adecuados para la preparación de fibras, películas y monolitos.

En anteriores trabajos hemos descrito el método sol-gel para la preparación de materiales vítreos, así como consideraciones estructurales de los silicatos [2-4].

## 2. Estructura de silicatos

A excepción del agua, los compuestos químicos más estudiados han sido los silicatos. Más de 22 fases han sido descritas y, aunque si bien algunos de ellos dependen de la presencia de impurezas o defectos, al menos se conoce una docena polimórfica de  $\text{SiO}_2$  "puros". Esta intrigante complejidad estructural, aunada con la gran utilidad científica y tecnológica de la sílica, ha asegurado el continuo interés en el compuesto desde tiempos ancestrales. El  $\text{SiO}_2$  presenta variadas formas y su relación inter-estructural conduce a tener estructuras diversas, tanto cristalinas como amorfas, que pueden clasificarse como: silicatos con unidades discretas, silicatos con estructura en cadenas o cintas, silicatos con estructura en capas y silicatos con estructura tridimensional. Ejemplos de este tipo de minerales se muestran en la Tabla I.

TABLA I. Minerales silicatos con diferentes estructuras.

I. Estructuras que contienen aniones silicatos aislados	
1. Tetraedros $\text{SiO}_4$ aislados:	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Olivinas, <i>i.e.</i> Forsterita <math>\text{Mg}_2\text{SiO}_4</math></li> </ul>
2. Grupos de Tetraedros $\text{SiO}_4$ :	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Dímeros: Rankinita <math>\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7</math></li> <li>● Trímeros y tetraedros: Kilcoanita <math>\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_3\text{O}_{10})</math></li> <li>● Pentámeros: Zunyita <math>\text{Al}_{13}\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_{18}\text{Cl}</math></li> </ul>
3. Anillos de Tetraedros $\text{SiO}_4$ :	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Tres miembros: Benitoita <math>\text{BaTiSi}_3\text{O}_9</math></li> <li>● Cuatro miembros: <math>\text{Sr}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}</math></li> <li>● Seis miembros: Berilio <math>\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}</math></li> <li>● Cuatro miembros de doble anillo: Ekanita <math>\text{ThKCaNaSi}_8\text{O}_{20}</math></li> <li>● Seis miembros doble anillo: Milarita <math>\text{K}(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Be},\text{Al})\text{Si}_{12}\text{O}_{30}</math></li> </ul>
II. Aniones unidimensionales infinitos	
1. Cadenas:	<ul style="list-style-type: none"> <li>● P=2: Enstatita <math>\text{Mg}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{SiO}_3</math></li> <li>● P=3: Wolastonita <math>\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9</math></li> <li>● P=4: Krauskopfita</li> <li>● P=5: Rhodonita</li> <li>● P=6: Stokesita <math>\text{Ca}_2\text{Sn}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>● P=12: Alamosita <math>\text{Pb}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{36}</math></li> </ul>
2. Anillos (doble cadena):	<ul style="list-style-type: none"> <li>● <math>\text{Ba}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}</math></li> </ul>
III. Aniones bidimensionales infinitos:	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Sanbornita <math>\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}</math></li> <li>● Talco <math>\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}</math></li> </ul>
IV. Redes tridimensionales infinitas:	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Cuarzo alfa</li> </ul>

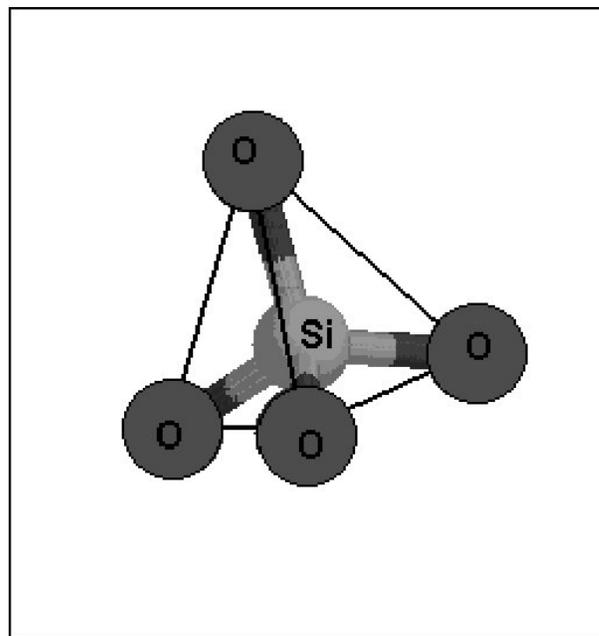
La unidad estructural fundamental de los silicatos es el tetraedro  $\text{SiO}_4$ , en el cual un átomo de silicio se acomoda intersticialmente entre cuatro átomos de oxígeno, Fig. 1. Las fuerzas que mantienen unidos a estos tetraedros involucran los enlaces, iónicos y covalentes, en una proporción aproximada de 50 %; en consecuencia, los tetraedros están unidos firmemente. Sin embargo, con el mecanismo del enlace iónico o covalente, cada oxígeno tiene solo siete electrones en lugar de ocho disponibles para su capa externa.

Hay dos posibilidades para remediar esta deficiencia de electrones en los iones de oxígeno:

1) Puede obtenerse un electrón de los otros átomos metálicos. En este caso, se desarrollan iones  $\text{SiO}_4^{4-}$  y iones de metal.

2) Cada oxígeno puede compartir un par de electrones con un segundo silicio. En este caso se forman grupos múltiples de coordinación 4.

Ejemplo de silicatos que contiene iones  $\text{SiO}_4^{4-}$  y iones metálicos son la forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) y el zircón  $\text{ZrSiO}_4$ . Se conocen iones más complicados en los cuales se unen dos o más tetraedros  $\text{SiO}_4$ , a través de uno o varios oxígenos puente. Por ejemplo, los iones conteniendo dos unidades tetraedrales con fórmula  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  comparten un oxígeno.


 FIGURA 1. Unidad estructural  $\text{SiO}_4$ .

Es posible también encontrar silicatos donde dos oxígenos de cada tetraedro  $\text{SiO}_4^{4-}$  actúan como puentes. Cuando se comparten dos átomos de oxígenos por tetraedro pueden obtenerse cadenas poliméricas del tipo  $(\text{SiO}_3^{2-})_n$  como las que se encuentran en los asbestos minerales. Si tres átomos de oxígeno de cada tetraedro son utilizados como átomos puentes, se obtiene una estructura laminar como en el caso del talco y la mica muscovita que cuentan con unidades tipo  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n^-$ . La estructura  $\text{SiO}_2$  vítrea consiste de una red continua tridimensional de unidades tetraedrales  $\text{SiO}_4$  conectadas por sus esquinas en forma desordenada (Fig. 2).

Los materiales que analizaremos (sílica xerogel) evolucionan a una red tridimensional de unidades tetraedrales interconectadas. Durante este proceso los ángulos de enlace entre tetraedros Si-O-Si exhiben un rango de valores que van de  $120^\circ$  a  $180^\circ$ . Los cambios en estos ángulos conducen a cambios en las bandas de absorción infrarrojas correspondientes a estiramientos [1,2]. La posición de las bandas en el espectro de IR está en relación con el ángulo de enlace. Los cambios de frecuencia pueden ser explicados en términos de los cambios en el ángulo de enlace en los átomos de oxígeno y el ancho de la banda de estiramiento se deriva de la suma sobre una distribución de modos, cada uno asociado con un valor particular del ángulo Si-O-Si en la distribución estadística y centrada alrededor de un valor promedio.

La espectroscopía infrarroja nos permite, de acuerdo a la posición y ancho de las bandas, interpretar la estructura del material así como su composición. En el caso de  $\text{SiO}_2$  vítreo, que tiene una estructura similar a los materiales que estudiaremos, los modos vibracionales correspondientes a enlaces de Si-O han quedado bien establecidos.

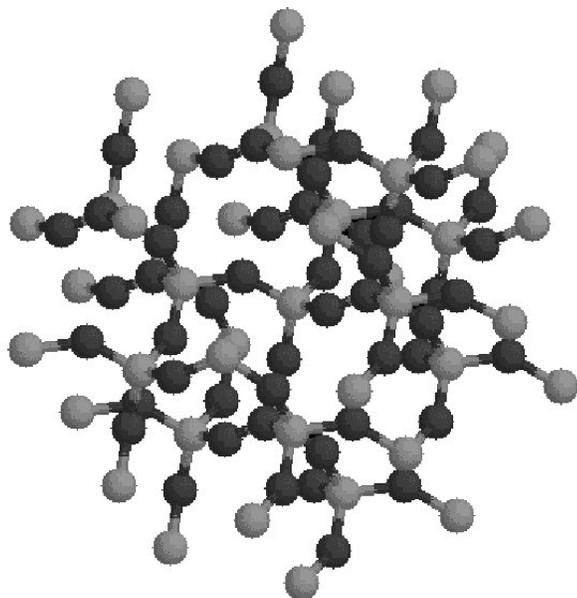


FIGURA 2. Red tridimensional infinita  $\text{SiO}_2$  (dióxido de silicio).

### 3. Sílica xerogel

El proceso para la preparación de sílica xerogel ha sido descrito en un anterior trabajo [3]. Como ahí se describe, la química del proceso sol-gel está basada en la hidrólisis y condensación de los precursores moleculares. Manejando apropiadamente las condiciones en las etapas de hidrólisis y condensación, se pueden obtener materiales con estructuras específicas. La razón de hidrólisis está estrechamente relacionada con la cantidad de agua utilizada en la preparación de las soluciones iniciales. Para bajos contenidos de agua la hidrólisis es incompleta, mientras que para razones de agua mayores la razón de hidrólisis se incrementa. Esta razón está relacionada con aspectos estructurales, mismos que pueden ser seguidos usando espectroscopía infrarroja.

Bajo condiciones en las cuales la condensación es rápida comparada con la hidrólisis, resultan cadenas de polisiloxanos o anillos, mientras que en el caso inverso se forman cúmulos poliméricos entrecruzados.

#### 3.1. Vidrios silicatos

Los materiales nanoestructurados basados en silicatos son de particular interés en la ciencia de materiales, especialmente cuando se requieren armazones moleculares altamente porosos, como es el caso en catalizadores, electrolitos sólidos y materiales de soporte para aplicaciones ópticas y magnéticas. Los silicatos a presión ordinaria tienen como unidad estructural la molécula tetraédrica  $\text{SiO}_4$ , como se ilustra en la Fig. 1.

Estos tetraedros pueden compartir cada uno de sus vértices (átomos de oxígeno) y de esta manera es posible construir un vasto arreglo de estructuras tales como cadenas, planos y redes tridimensionales infinitas. Estas estructuras en esencia forman moléculas gigantes. Cuando los átomos de silicio son

substituidos por otro tipo de átomo, la diversidad de tales estructuras es enorme (silicatos).

En estructuras donde cada uno de los cuatro vértices de tetraedro está conectado a otro tetraedro se consigue una red tridimensional infinita cuya fórmula química se conoce como  $\text{SiO}_2$  (dióxido de silicio), ya que cada átomo de oxígeno es compartido por dos átomos de silicio la estequiometría es  $\text{SiO}_{(4/2)} = \text{SiO}_2$ . Es posible encontrar varias formas o estructuras cristalinas distintas del  $\text{SiO}_2$  (cuarzo, cristobalita, coesita, tridimita y koetita). La forma no cristalina (amorfa) de esta estructura es conocida como vidrio silicato (Fig. 2).

Es obvia la importancia de los vidrios silicatos. Tales vidrios son altamente polimerizados y tienen como característica distintiva ser altamente inertes, resistentes a la corrosión, ópticamente transparentes y cuentan con temperaturas de fundido relativamente altas. El vidrio comercial contiene algunos dopantes tales como aluminio, plomo, hierro etc. Los vidrios (amorfos) no cuentan con un ordenamiento a largo alcance, aunque es importante mencionar que si cuentan con un ordenamiento a corto alcance; esto es, cada silicio es rodeado por cuatro átomos de oxígeno (ver Figs. 1 y 2). Además de este ordenamiento a corto alcance es posible encontrar ordenamiento a mediano alcance, esto se deriva de la existencia de estructuras anulares regulares formadas principalmente por 3, 4, 5 y 6 tetraedros como se ilustra en la Fig. 3.

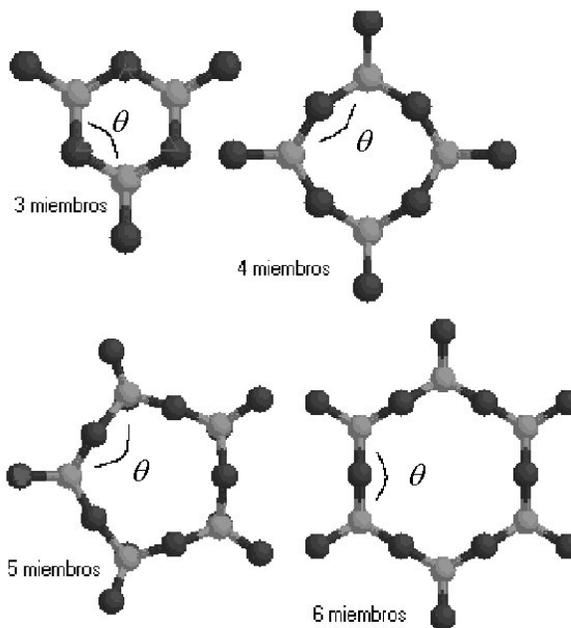


FIGURA 3. Estructuras anulares regulares formadas por 3, 4, 5 y 6 tetraedros.

#### 3.2. Modos vibracionales infrarrojos

La estructura final de la sílica gel se obtiene después de la transformación de una solución homogénea o sol formada por un alcóxido con la apropiada cantidad de agua y alcohol, en un gel y finalmente en un sólido. En esta transformación la estructura de la sílica va de una unidad tetraédrica aislada a una

red tridimensional de unidades tetraedrales interconectadas, pasando por cadenas lineales. Durante este proceso el ángulo de enlace Si-O-Si exhibe un intervalo de valores que va de  $120^\circ$  a  $180^\circ$ . Los cambios en el entorno atómico local, como pueden ser cambios en el ángulo de enlace Si-O-Si, longitud de enlace y la fuerza de estiramiento, conducen a cambios en las bandas de absorción infrarroja, principalmente en la correspondiente al estiramiento del enlace (banda principal).

El espectro vibracional de  $\text{SiO}_2$  fue interpretado inicialmente por Bell y Hibbins [5], en términos del modelo de red aleatoria. Este modelo fue construido físicamente a partir de unidades  $\text{SiO}_4$  conectadas por sus esquinas en forma desordenada. Las posiciones atómicas fueron medidas usando cálculos dinámicos de red, suponiendo un modelo simple de fuerzas para la banda de estiramiento y el ángulo de enlace. Posteriormente muchos otros modelos han sido aplicados para determinar la estructura fonónica del  $\text{SiO}_2$  vítreo [6-12]. En particular Mondragón y colaboradores [13] presentan un estudio teórico y experimental para la asignación de las bandas infrarrojas y Raman en vidrios de sílica gel, asumiendo una estructura pseudo-tetraedral y un análisis de coordenadas normales para la asignación experimental de los modos normales. Por nuestra parte hemos analizado la estructura fonónica en términos de modos vibracionales desacoplados no propagativos en anillos de n-miembros [14].

Tres modos ópticos transversales, (TO): en  $460$ ,  $800$  y  $1070 \text{ cm}^{-1}$  en  $\text{SiO}_2$  son reportados en el espectro de absorción de IR [6,7,10-12], (Fig. 4). La banda para frecuencias altas cerca de  $1070 \text{ cm}^{-1}$  es la más intensa en todos los espectros IR previos, y es asociada con el movimiento de estiramiento asimétrico O-Si-O en el cual los átomos adyacentes de oxígeno se mueven mutuamente en fase, Fig. 4b. Además de esta banda principal, ligeros rasgos que aparecen en esta región han sido reportados [15-18] con posiciones en aproximadamente en  $1160$  y  $1250 \text{ cm}^{-1}$ . Un modo débil en  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , difícil de resolver [18] ha sido descrito como otro estado vibracional del modo principal TO [17,18]. El modo en  $1250 \text{ cm}^{-1}$  ha sido reportado como un modo de resonancia óptico longitudinal (LO) [17,18]. De acuerdo a varios autores el modo en  $1160 \text{ cm}^{-1}$  aparece como resultado del acoplamiento entre los modos LO-TO.

La intensidad débil de la estructura en la parte de alta energía del modo de estiramiento principal es realizada en muestras con un alto grado de desorden estructural. En particular la intensidad de las bandas en  $1160$  y  $1250 \text{ cm}^{-1}$  resultan intensas cuando el desorden estructural de una capa delgada de  $\text{SiO}_2$  es incrementado por diferentes medios, por ejemplo por bombardeo de iones [19]. Sin embargo, en este tipo de muestras, en las cuales el desorden estructural ha sido incrementado por diferentes medios, la intensidad del modo principal TO en aproximadamente  $1070 \text{ cm}^{-1}$  es mucho más fuerte que los rasgos en el lado de alta frecuencia, lo cual hace difícil separarlos del resto del espectro.

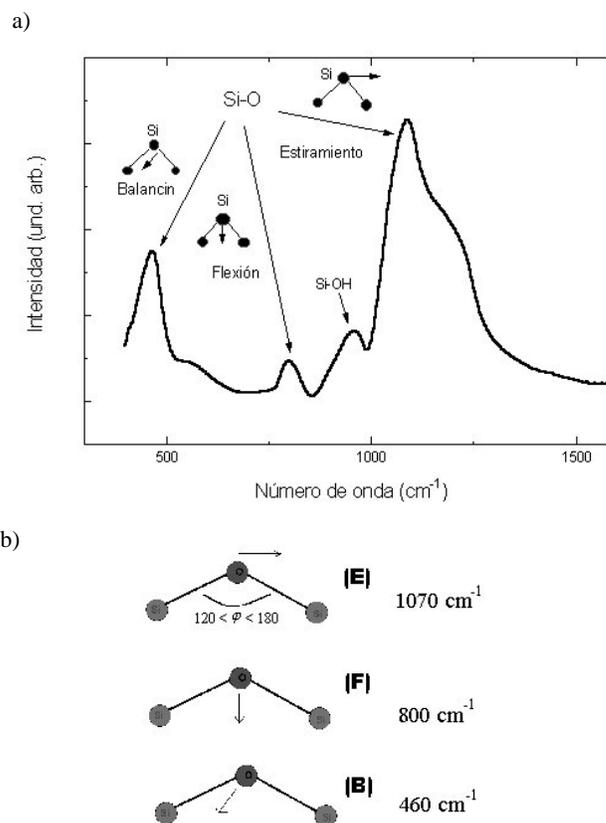


FIGURA 4. Modos ópticos transversales, TO en  $\text{SiO}_2$  en el espectro de absorción de IR.

La presencia de dos o más bandas de estiramiento del  $\text{SiO}_2$  han sido asociadas con la presencia de dos o más tipos de estructura presentes en el vidrio completamente polimerizado. Vukcetic propuso un modelo de dos estados [20] para la estructura de vidrio de  $\text{SiO}_2$ , en la cual existen dos distintas poblaciones de ángulos Si-O-Si en la red tetraedral, con valores cercanos a  $138^\circ$  y  $145^\circ$ . Las proporciones relativas de ángulos Si-O-Si con estos valores puede inferirse de las posiciones y las intensidades de los picos en el espectro IR. La posición de la banda en el espectro IR está relacionada con el ángulo de enlace. Los cambios de frecuencia pueden ser explicados en términos de los cambios en el ángulo de enlace en las posiciones del átomo de oxígeno, de acuerdo con Lucovsky [21] y el ancho de la banda de estiramiento se deriva de una suma sobre distribuciones de modos, asociados con un ángulo de enlace particular Si-O-Si en la distribución estadística y centrada alrededor de un valor promedio.

El modo vibracional que hemos seguido es la vibración de enlace de estiramiento y, en el contexto del modelo de fuerza central [22,23], la frecuencia  $\nu$ , de esta vibración de estiramiento es dada por  $\nu^2 = (k/m_0) \sin^2(\theta/2)$ , donde  $\nu$  es la frecuencia,  $k$  es la constante de fuerza entre vecinos cercanos,  $m_0$  es la masa del oxígeno, y  $\theta$  es el ángulo de enlace Si-O-Si [21].

Algunos autores han reportado estudios detallados de la

estructura de  $\text{SiO}_2$ , usando deconvoluciones de la banda principal en el espectro de absorción IR. Algunos de ellos han reportado que el hombro de la banda de estiramiento principal del  $\text{SiO}_2$  puede estar compuesta de un conjunto de sub-bandas. Kirk y Lange [17,18], por ejemplo, han reportado modos vibracionales en 1254, 1170 y 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas adicionales han sido relacionadas con modos de desorden inducido en películas amorfas de  $\text{SiO}_2$ . Seifert y colaboradores [24] ha sugerido que la presencia de dos o más conjuntos de bandas de estiramiento para  $\text{SiO}_2$  pueden estar asociadas con la presencia de dos o más tipos de estructuras presentes en el vidrio completamente polimerizado, ellos han encontrado dos componentes en 1157-1160  $\text{cm}^{-1}$  y 1209-1215  $\text{cm}^{-1}$  para la banda principal de estiramiento con hombro en 1254  $\text{cm}^{-1}$ .

Por nuestra parte 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 [1,2]. Usando procesos de deconvolución hemos reportado la presencia de sub-bandas en 1030, 1070, 1160, 1230 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ , siendo el primer reporte para el modo localizado en 1300  $\text{cm}^{-1}$  aunque había sido sugerido por otros autores [17]. A diferencia de otros reportes de IR pudimos producir muestras en las cuales los modos de frecuencia mayor en la región de estiramiento tienen mayores intensidades que el modo principal TO. Esto es interpretado en términos de diferente grado de desorden estructural conduciéndonos a la formación de estructuras lineales y tipo cadena; esto es estructuras abiertas.

Otros autores han encontrado que la frecuencia central de la banda principal de estiramiento, 1070-1080  $\text{cm}^{-1}$ , escala monótonicamente con la concentración de átomos de oxígeno con valores de 1075  $\text{cm}^{-1}$  en el sitio estequiométrico a 940  $\text{cm}^{-1}$  en silicio amorfo dopado con O [24]. Boyd [16] reporta una deconvolución de la banda principal de estiramiento consistente en dos perfiles Gaussianos separados en 1050 y 1085  $\text{cm}^{-1}$ . El relaciona esta sub-banda a la existencia de dos diferentes modelos de estructuras de  $\text{SiO}_2$  amorfo rechazando el, generalmente aceptado, arreglo de red aleatoria continua (CNR).

#### 4. Procedimiento experimental

La sílica-xerogel puede ser preparada a partir de una polimerización sol-gel de alcóxidos de silicio, procedimiento que hemos descrito con anterioridad. Las soluciones fueron preparadas utilizando tetraetilortosilicato (TEOS), cuya fórmula química es  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , como precursor, y disolviéndolo con etanol (Et-OH) y agua destilada. A fin de propiciar diferencias estructurales utilizamos una razón molar constante Et-OH/TEOS = 4 y tres diferentes composiciones de  $\text{H}_2\text{O} / \text{TEOS}$  (R) de R = 1, R = 3 y R = 11.

El procedimiento para la preparación de las muestras fue

el siguiente: se mezcló durante 10 minutos, en un agitador magnético, Et-OH y TEOS y posteriormente se adicionó  $\text{H}_2\text{O}$  y se mezcló toda la solución durante 5 minutos más. Una vez que la solución geló completamente se molió el producto para obtener polvos finos y realizar las mediciones de IR.

En la solución de alcohol el alcóxido es hidrolizado mediante la adición de agua causando el reemplazo de grupo alcoxilo (OR) con grupos hidroxilo (OH). Los espectros infrarrojos fueron efectuados en un espectrómetro Nicolet FTIR modelo Avatar 360, con transformada de Fourier, usando la técnica de reflectancia difusa.

En la técnica de reflectancia difusa se utiliza una pequeña cantidad de muestra sólida molida finamente y mezclada con polvo de bromuro de potasio (KBr), en nuestro caso las muestras para las mediciones de IR fueron mezcladas con KBr y molidos lo más finamente posible para lograr una buena mezcla a fin de obtener la mayor transparencia posible; para lo cual 0.02 gr de polvo fue mezclado con 0.5 gr de KBr.

#### 5. Resultados

La Fig. 5 muestra un espectro típico de absorción infrarroja en el rango de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  de una muestra de  $\text{SiO}_2$  preparada por el método sol-gel. De la figura es posible apreciar bandas de absorción bien definidas. Tres de estas bandas localizadas en 450, 800 y 1080  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de enlaces silicio-oxígeno y pueden ser clasificadas por el tipo de movimiento del átomo de oxígeno respecto a los átomos de silicio en balancín, flexión y estiramiento, respectivamente, ver Fig. 4, [18]. Estas bandas son características del  $\text{SiO}_2$  y aparecen sistemáticamente en este tipo de materiales. Se observan tres bandas adicionales, características de la sílica xerogel, en los rangos 3000-3800  $\text{cm}^{-1}$ , 1610-1650  $\text{cm}^{-1}$  y 850-990  $\text{cm}^{-1}$ . La banda de absorción localizada en el primer rango corresponde a vibraciones fundamentales de estiramiento de los diferentes grupos hidroxilos [26]. Las diferentes contribuciones a esta banda se muestran en la Tabla II.

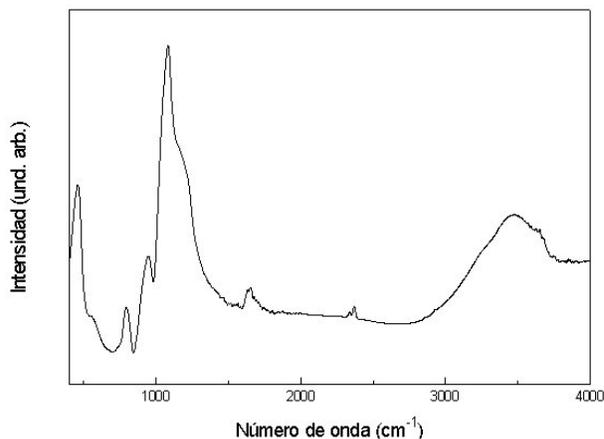


FIGURA 5. Espectro de absorción infrarroja típico para una muestra de sílica xerogel.

TABLA II. Asignación de vibraciones fundamentales de estiramiento de los diferentes grupos hidroxilos en la región de 3000 a 3800  $\text{cm}^{-1}$

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación de vibraciones
3400 a 3500	Agua adsorbida
3540	Silanoles ligados a agua molecular a través de enlaces de hidrógeno
3660	Pares de Si y OH mutuamente ligados por enlaces de hidrógeno y silanoles internos
3750	Silanoles libres en la superficie del gel

La banda en 1610-1650  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a la deformación de agua molecular [26] y resulta de las deformaciones angulares de O-H en  $\text{H}_2\text{O}$  (H-O-H). Existe también una contribución cerca de 1650  $\text{cm}^{-1}$  la cual puede ser debida a etanol residual. La presencia de estas dos bandas indican que la sílica xerogel contiene una alta cantidad de agua molecular e hidroxilos. La banda centrada alrededor de 950  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a la vibración de enlaces Si-OH (silanoles) [27]

Las bandas de absorción y las especies descritas son comunes en xerogeles de sílica preparados por el método sol-gel. Los subproductos de las reacciones de hidrólisis y condensación se combinan con las familias de estructuras de  $\text{SiO}_2$  formadas contribuyendo a la forma de las bandas. Cambios en la forma y posición de los picos en las bandas de absorción, los podemos asociar a cambios estructurales. Los cambios en la estructura pueden ser producidos por el uso de diferentes composiciones de agua, lo que provoca una variación en las razones de las reacciones de hidrólisis y condensación.

En la Fig. 6 se muestran los espectros de absorción IR de un conjunto de muestras, sin tratamiento térmico, preparadas para diferentes razones molares de  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  (R) y una razón constante de Et-OH/TEOS. Como puede observarse de la figura, las bandas características del  $\text{SiO}_2$  se presentan en todos los espectros; sin embargo, en ciertos intervalos de frecuencia se observan evidentes diferencias. Estos rangos son indicados por los números 1, 2, 3 y 4 en la Fig. 6a.

Las bandas indicadas con los números 1 y 2 en la Fig. 6a están asociadas a la presencia de grupos C-H [28] y son indicadores de la presencia de moléculas de etanol y TEOS. Las intensidades relativas de estas bandas dependen de la población de dichas especies. Debido a que la razón de evaporación del etanol es muy alta en condiciones atmosféricas las bandas 1 y 2 corresponderían únicamente a la presencia de TEOS, lo que nos indica una incompleta hidrolización del TEOS; situación que es común para bajas relaciones molares de R fuera de estequiometría. Bajos valores de R provocan la retención de grupos alcoxilos en el xerogel. Esto nos indica que las cadenas de enlaces Si-O-Si formados en el proceso de polimerización del gel son terminadas por grupos OR, los cuales evitan el entrecruzamiento de estas cadenas. Observa-

mos que las intensidades relativas del par de bandas 1 y 2 disminuyen conforme aumenta el valor de R, lo que nos indica que conforme aumentamos la concentración de agua en la solución se favorece la hidrolización y al formarse el gel disminuyen el número de especies de grupos C-H. Esto se relaciona con la presencia del pico situado en 1168  $\text{cm}^{-1}$  localizado en la banda 3, el cual es asignado a la vibración de balanceo de  $\text{CH}_3$ , las bandas 1 y 2 y el pico en 1168  $\text{cm}^{-1}$  desaparecen para valores de R de 11.66, para el cual el proceso de hidrolización es completo lo que permite un adecuado entrecruzamiento de las cadenas de Si-O-Si conduciendo a una red tridimensional.

Con respecto a la posición de la banda principal, indicada con el número 3, encontramos que para valores de  $R=1$  su posición se encuentra en un número de onda de 1072  $\text{cm}^{-1}$  mientras que para valores de  $R=3$  y 11.66 el centro de esta banda se corre a un valor de número de onda de 1083  $\text{cm}^{-1}$ , Fig. 6b. Esta situación, de acuerdo al modelo de fuerza central [22,23] en el cual la frecuencia de vibración del enlace de estiramiento que es dada por  $\nu = \nu_o \text{sen}(\theta)$ , donde  $2\theta$  es el ángulo promedio del enlace Si-O-Si y  $\nu_o = 1117 \text{ cm}^{-1}$  [21] ( $\nu_o$  es determinado de la condición que  $\nu = 1078 \text{ cm}^{-1}$  para cuando el ángulo intertetraedral  $2\theta = 150^\circ$ , que son los valores característicos de óxidos térmicos), está relacionada con un cambio en el ángulo intertetraedral, indicándonos un aumento en el valor del ángulo intertetraedral. Dicho aumento favorece la formación de estructuras de anillos de 5 miembros en adelante.

La banda indicada con el número 4 en la Fig. 6a, es atribuida a la deformación de anillos siloxanos de cuatro miembros (ciclotetrasiloxanos) [29]. Recientemente hemos reportado que esta banda tiene al menos dos componentes centradas en 577 y 631  $\text{cm}^{-1}$  las que hemos asignado a especies de oligosilsesquioxanos, los cuales están compuestos de anillos siloxanos de cuatro miembros y una deformación de anillos siloxanos de tres miembros (ciclotrisiloxanos) respectivamente [28]. Los valores anteriores los obtenemos al hacer un proceso de deconvolución. De la Fig. 6a podemos observar que, sin efectuar un proceso de deconvolución, la posición del pico de mayor intensidad de la banda 4 se corre a números de onda menores conforme se incrementa la concentración de agua. El corrimiento pasa de 580  $\text{cm}^{-1}$  para la muestra con  $R=1$ , a 560  $\text{cm}^{-1}$  para la muestra con  $R=3$  y a 547  $\text{cm}^{-1}$  para la muestra con  $R=11.66$  (Fig. 6c). Esto nos indica que para bajas concentraciones de agua en las cuales el proceso de hidrolización no es completo la formación de especies ciclotrisiloxanos es importante, conforme aumenta la concentración de agua estas especies tienden a desaparecer imperando principalmente las especies de ciclotetrasiloxanos, situación que coincide con el comportamiento de la posición del pico de la banda principal en la cual encontramos que el ángulo intertetraedral aumenta conforme aumentamos la concentración de agua favoreciendo así la formación de anillos con un número de miembros mayores a tres.

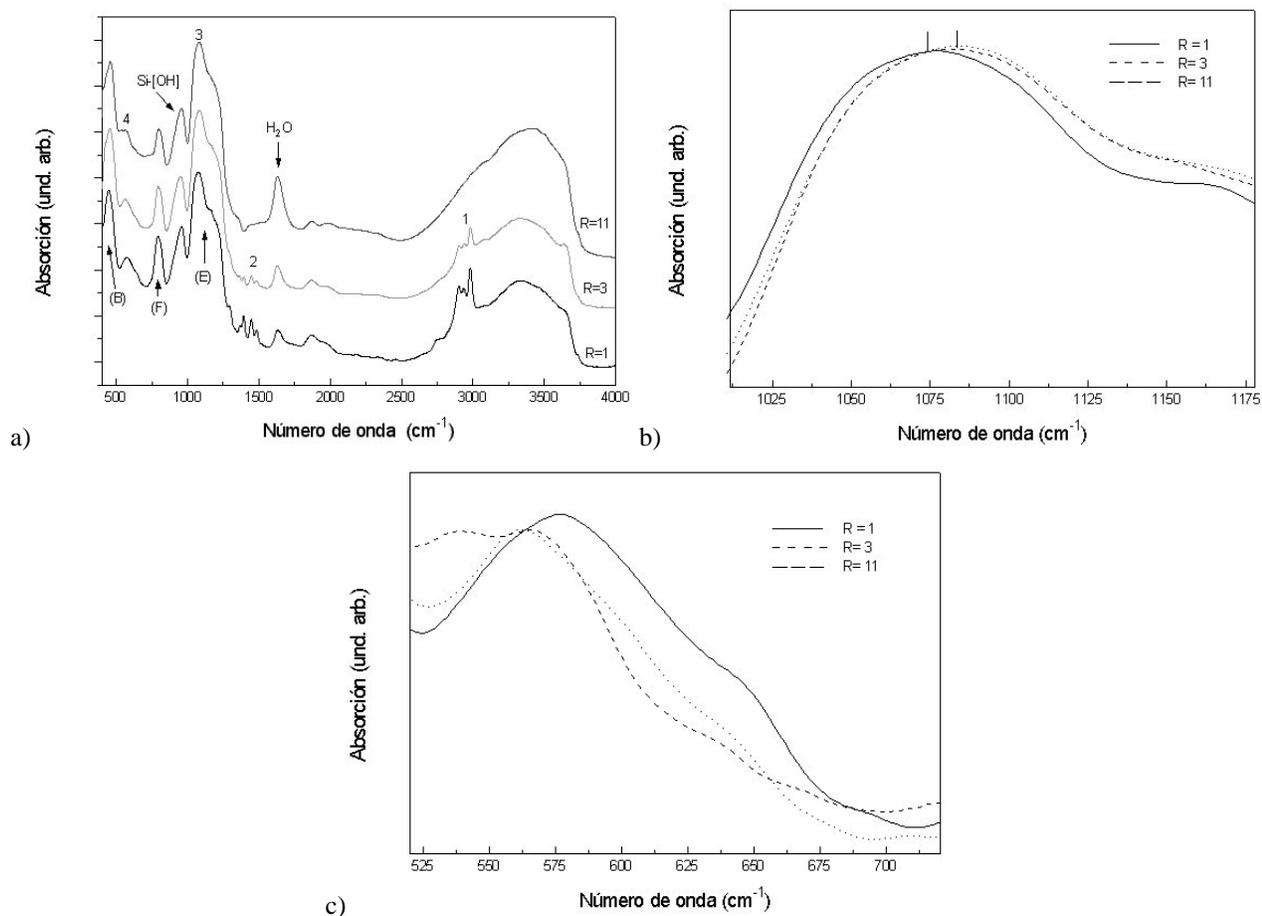


FIGURA 6. Espectros de absorción IR de un conjunto de muestras, sin tratamiento térmico, preparadas con una  $R=1, 3$  y  $11$ , en el rango de a)  $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , b) en el rango reducido de  $1000$  a  $1180\text{ cm}^{-1}$  y c) en el rango reducido de  $500$  a  $720\text{ cm}^{-1}$ .

## 6. Conclusiones

Utilizando diferentes razones molares  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  hemos preparado materiales de sílica xerogel con diferentes formas estructurales, mismas que han sido analizadas utilizando espectroscopía infrarroja. Podemos concluir que la espectroscopía infrarroja puede ser una herramienta poderosa para analizar la estructura de vidrios silicatos. Concentraciones bajas de agua ( $R$  pequeñas) impiden una hidrolización completa conduciendo a estructuras oligoméricas en las cuales las cadenas y anillos de muy pocos miembros están terminadas por grupos OR, impidiendo un entrecruzamiento de siloxa-

nos, mientras que para altas concentraciones de agua ( $R$  grandes) se favorece una hidrolización completa facilitando el entrecruzamiento de cadenas poliméricas produciendo una red tridimensional interconectada de siloxanos con contenido de grupos OH y  $\text{H}_2\text{O}$ .

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido apoyado parcialmente por FOMES convenio P/FOMES 99-24-09 y por CONACYT convenios No. 35138 S y W-8001 (Millennium Initiative).

1. J.R. Martínez, F. Ruiz, Y.V. Vorobiev, F. Pérez-Robles and J. González-Hernández, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 7511
2. J.R. Martínez, F. Ruiz, J.A. De la Cruz-Mendoza, P. Villaseñor-González, J. González-Hernández, M.M. González-Chávez and L. Valle-Aguilera, *Rev. Mex. Fís.* **44** (1998) 575
3. J.R. Martínez, F. Ruiz, J.A. de la Cruz-Mendoza y P. Villaseñor-González, *Rev. Mex. Fís.*, **45** (1999) 472
4. J. González-Hernández, J.F. Pérez-Robles, F. Ruiz y J.R.

Martínez, *Sup. Y Vac.*, **11** (2000) 1

5. R.J. Bell and D.C. Hibbins-Butler, *J. Phys. C* **9** (1976) 1171
6. R.J. Bell and D.C. Hibbins-Butler, *J. Phys. C* **3** (1970) 2111
7. J.B. Bates, *J. Chem. Phys.*, **56** (1972) 1910
8. J. Bock and G.J. Su, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** (1970) 69
9. R.J. Bell and D.C. Hibbins-Butler, *J. Phys. C* **9** (1976) 1171
10. P.N. Sen and M.F. Thorpe, *Phys. Rev. B* **15** (1977) 4030

11. R.B. Laughlin and J.D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B*, **16** (1977) 2942
12. G. Lucovsky, *Philos. Mag.*, **B 39** (1979) 513
13. M.A. Mondragón, V.M. Castaño, J. García M., and C.A. Téllez S., *Vibrational Spectroscopy*, **9** (1995) 293
14. F. Ruiz, J.R. Martínez and J. González-Hernández, in *Surface Science and its applications*, Ed. O. de Melo and I. Hernández, (World Scientific, Singapore, 2000) p. 92
15. F.L. Galeener, *Proceedings of the International Conference on Lattice Dynamics*, Flammarion, Paris, 1978, edited by M. Balkanski, p.345
16. I.W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1987) 418
17. P. Lange, V. Schnakenberg, S. Ullerich and H.J. Schliwinski, *J. Appl. Phys.*, **68** (1990) 3532
18. C.T. Kirk, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 1255
19. P. Lange, *J. Appl. Phys.*, **66** (1989) 201
20. M.R. Vukcetic, *J. Non-Cryst. Solids*, **11** (1972) 25
21. G. Lucovsky, M.J. Mantini, J.K. Srivastava and E.A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol.* **B5** (1987) 530
22. F.L. Galeener, *Phys. Rev.*, **B19** (1979) 4292
23. F.L. Galeener and P.N. Sen, *Phys. Rev.*, **B17** (1978) 1928
24. F.A. Seifert, B.O. Mysen and D. Virgo, *Am. Mineral*, **67** (1982) 696
25. P.G. Pai, S.S. Chao and Y. Takagi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4** (1986) 689
26. G. Orcel, J. Phalippou and L.L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, **88** (1986) 114
27. A. Durán, J.M. Fernández-Navarro, P. Casariego and A. Joglar, *J. Non-Cryst. Solids*, **82** (1986) 69
28. C. Araujo-Andrade, G. Ortega-Zarzosa, S. Ponce-Castañeda, J.R. Martínez, F. Villegas y F. Ruiz, *Rev. Mex. Fís.*, **46** (2000) 593
29. H. Yoshino, K. Kamiya and H. Nasu, *J. Non-Cryst. Solids*, **126** (1990) 68